Über die Einwirkung verschiedener salzsäureabspaltender Mittel auf β-Terpineolnitrosochlorid.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen. : : : Vorgelegt von

Margarete Walter
aus Bremerhaven.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Göttingen 1916.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. August 1916.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinen lieben Eltern.

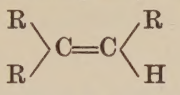
Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium zu Göttingen von Anfang Dezember 1914 bis Juni 1916 auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach ausgeführt.

Herrn Geheimrat Wallach möchte ich für die vielfache Belehrung und Anregung, die ich während meiner Arbeit von ihm erhalten durfte, meinen ergebensten Dank aussprechen.

Theoretischer Teil.

Die Additionsverbindungen der Terpene mit Nitrosylchlorid haben ein gutes Hilfsmittel zur Aufklärung ihrer Konstitution gebildet. Wallach fand, daß die Addition der Stickoxyde nicht immer nach demselben Schema erfolgt, sondern daß der verschiedene Bau der Additionsprodukte von der Lage der reagierenden Doppelbindung abhängt[1]).

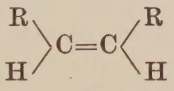
Zuerst hatte man nur Nitrosochloride darstellen können von Verbindungen, die Trialkyläthylentypus zeigten:



Später konnte am Beispiel des Anethols[2])

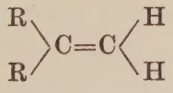
$$C_6H_4(OCH_3) - CH = CH \cdot CH_3$$

auch die Additionsfähigkeit von symmetrischen Dialkyläthylenen vom Typus



gezeigt werden. Auch Tetraalkyläthylene gaben, wenn auch sehr unbeständige Nitrosochloride.

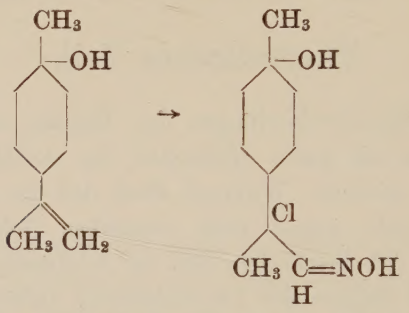
Aber aus asymmetrischen Dialkyläthylenen



1) Wallach, A. **241**, 289.

2) A. **332**, 326.

hatte man anfangs keine Nitrosochloride erhalten können. Deshalb mußte die Entdeckung von Stephan und Helle[1]) sehr überraschen, die zeigten, daß β-Terpineol, dessen Konstitution den asymmetrischen Dialkyläthylentypus zeigte, ein sehr gut kristallisierendes Nitrosochlorid ergab:

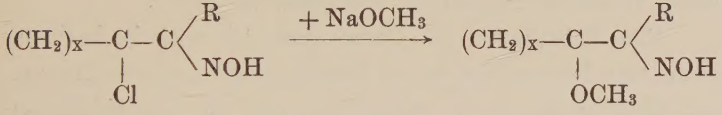


Es schien aber nicht ausgeschlossen, daß eine Verschiebung der Doppelbindung während der Reaktion erfolgt war. Um dies zu entscheiden, untersuchten Wallach und Schmitz[2]) die Abwandlungsprodukte aus dem β-Terpineolnitrosochlorid und fanden, daß die Addition des Nitrosylchlorids tatsächlich an die Doppelbindung 8,9 des β-Terpineols stattgefunden hatte, also keine Verschiebung der Doppelbindung erfolgt war. Bei diesen Untersuchungen stützten sie sich auf die bekannte Eigenschaft der Nitrosochloride, mit Hilfe salzsäureabspaltender Mittel in Oxime überzugehen, die dann durch Säuren leicht in die entsprechenden Aldehyde oder Ketone zerlegt werden können. Beim β-Terpineolnitrosochlorid stellten sich jedoch dieser Umformung Schwierigkeiten entgegen, da die Isolierung des erwarteten freien Oxims in reinem Zustande oder in Form kristallisierender Derivate unmöglich war und somit die Verfolgung des Reaktionsverlaufs erschwert wurde. Schmitz übertrug seine Untersuchungen daher gleich auf die

1) B. 35, 2147.
2) Schmitz, Diss. 1905.

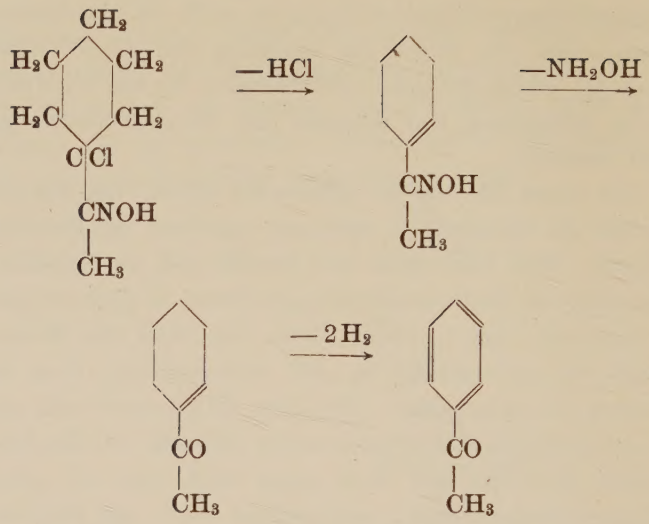
Hydrolysierungsprodukte des erhaltenen, nicht charakterisierten Oxims. Aber wie wichtig die Isolierung des reinen Oxims sein mußte, lehren uns spätere Erfahrungen, die von Wallach bei der Abspaltung von Salzsäure aus Nitrosochloriden gemacht wurden[1]).

Das zuerst am meisten gebrauchte Mittel, um Nitrosochloriden die Salzsäure zu entziehen, war wohl das Natriummethylat. Aber bald stellte sich heraus, daß die Salzsäureabspaltung mit Natriummethylat nicht immer so glatt erfolgte. Es zeigte sich, daß in vielen Fällen das Chlor des Nitrosochlorids viel mehr geneigt ist, sich auszutauschen, denn als Salzsäure sich abzuspalten. Besonders die Nitrosochloride aus den semicyclischen Kohlenwasserstoffen tauschen mit Natriummethylat das Chlor sehr leicht gegen OCH_3 aus und geben so Methoxylverbindungen, entsprechend dann mit Natriumäthylat Äthoxylverbindungen:



Diese Neigung des Chlors, sich auszutauschen, statt als HCl auszutreten, konnte unter Umständen sehr störend sein. Um dies zu vermeiden, empfahl Wallach zwecks HCl-Abspaltung zuerst am Beispiel des Methylsuberennitrosochlorids[2]) die Anwendung tertiärer Base, des Dimethylanilins. Auf diese Weise gelang die Isolierung der freien Oxime sehr leicht, allerdings konnte man hierbei gelegentlich auch Nebenreaktionen beobachten. Bei der Umsetzung des Nitrosochlorids vom Äthylidencyclohexen[3]) mit Dimethylanilin entstand z. B. nach dem Zerlegen des gebildeten Oxims mit Schwefelsäure neben dem normalerweise entstehenden Tetrahydroacetophenon auch das wasserstoffärmere Acetophenon:

1) A. **360**, 39. 2) A. **345**, 145. 3) A. **360**, 41.

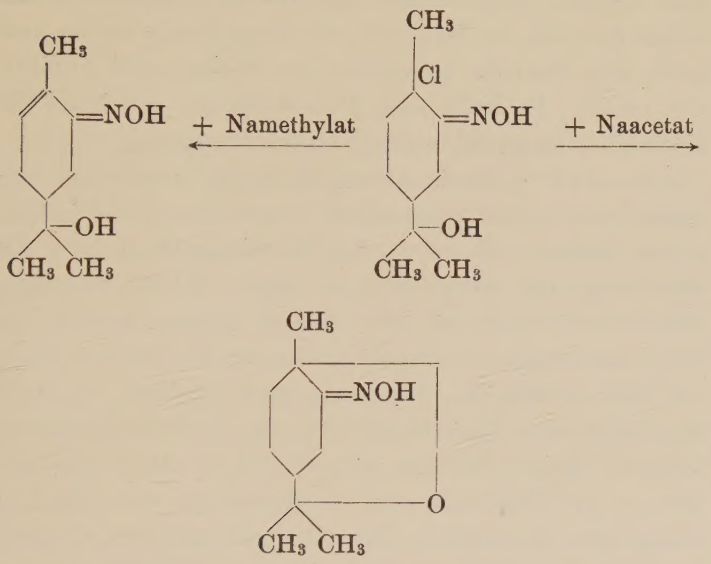


Es mußte also in Folge zu hoher Reaktionstemperatur dabei Wasserstoffabspaltung stattgefunden haben.

Eine Substitution des Chlors ließ sich auch beobachten, wenn man Nitrosochloride mit Natriumacetat in Eisessiglösung zur Reaktion brachte[1]). Allerdings sind die hier gebildeten Acetoxylverbindungen sehr unbeständig, nur in einigen Fällen konnten sie isoliert werden, meist spalteten sie sofort Essigsäure ab und gingen in das Oxim über. Aus diesen Beispielen läßt sich schon sehen, daß es zur Isolierung des freien Oxims aus dem Nitrosochlorid sehr darauf ankommt, welches Reagenz man zur Salzsäureabspaltung benutzt. In neuerer Zeit[2]) hat sich außerdem gezeigt, daß die Anwendung verschiedener salzsäureabspaltender Mittel auf Nitrosochloride zu ganz verschiedenen Endprodukten, aber gleicher Zusammensetzung, führt. So entsteht aus dem α-Terpineol bei der Behandlung mit Natriumacetat in Eisessiglösung ein gesättigtes

1) A. **374**; **379**; **389**.
2) Wolff, Diss. 1915.

Oximoxyd $C_{10}H_{17}NO_2$, ein Körper der Cineolgruppe, das Cineolketoxim, während bei der Einwirkung von Natriummethylat ein ungesättigtes Oxim $C_{10}H_{17}NO_2$, ein Körper der Carvonreihe, das i-Oxy(8)Carvotanacetonoxim, entsteht:



Beim β-Terpineol herrschte noch Unklarheit über die unter verschiedenen Bedingungen aus dem Nitrosochlorid durch Salzsäureabspaltung entstehenden Substanzen, ebenfalls über deren Hydrolysierungsprodukte. Meine Aufgabe war es, den Einfluß verschiedener salzsäureabspaltender Mittel auf β-Terpineolnitrosochlorid und die dabei entstehenden Körper näher zu untersuchen.

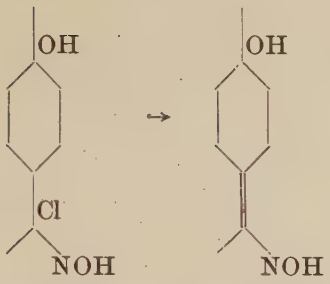
Bevor ich auf meine Untersuchungen eingehe, möchte ich noch kurz erwähnen, was über die aus dem β-Terpineolnitrosochlorid durch Salzsäureabspaltung entstandenen Produkte bisher bekannt ist. Die bisherigen Ergebnisse der Hydrolyse dieser Körper werde ich später noch eingehend behandeln.

Wie ich schon vorher sagte, konnte Ernst Schmitz[1]), wenn er die Salzsäureabspaltung mit Natriummethylat vornahm, aus dem β-Terpineolnitrosochlorid nur ein flüssiges Oxim erhalten, das sich zu einer näheren Charakterisierung nicht eignete. Angaben über irgendwelche Eigenschaften des Oxims fand ich bei ihm nicht, allerdings konnte er das Auftreten eines Benzoats beobachten, das er aber nicht kristallisiert erhielt. Er hatte seine Untersuchungen gleich auf die Hydrolysierungsprodukte dieses Oxims übertragen.

Goodwin[2]), der die Arbeit von Schmitz aufnahm, versuchte das aus dem Nitrosochlorid entstandene Produkt näher zu identifizieren. Er meinte, daß das flüssige Oxim durch die Einwirkung von Alkali oder zu großer Wärme entstände, deshalb bemühte er sich, ein Oxim in größerer Reinheit dadurch herzustellen, daß er sukcessive den Einfluß von Alkali und Hitze eliminierte. Es gelang ihm schließlich, ein Oxim in kristallisierter Form zu erhalten, wenn er β-Terpineolnitrosochlorid längere Zeit mit Äthylalkohol in Berührung ließ. Aber es war ihm nicht möglich, dies kristallisierte Produkt analysenrein darzustellen. Es zeigte den scharfen Schmelzpunkt 113° und gab aus Methylalkohol umkristallisiert Analysen, die auf ein Oxim mit 1 Mol. Methylalkohol berechnet (dieser seiner Ansicht nach als Kristallalkohol vorhanden) stimmten. Er vermutete also, daß er mit diesem kristallisierten Produkt das erwartete reine ungesättigte Oxyoxim in Händen hatte, das durch Salzsäureabspaltung aus β-Terpineolnitrosochlorid entstehen sollte

---

1) Schmitz, Diss. 1905.
2) Goodwin, Diss. 1907.



und das nach seiner Ansicht aus Methylalkohol umkristallisiert mit 1 Mol. Methylalkohol herauskam. Meine Untersuchungen erstreckten sich nun zunächst darauf, die Richtigkeit dieser Goodwinschen Ansicht zu prüfen. Schon gleich anfangs konnte ich zeigen, daß, wenn ich genau nach der Vorschrift Goodwins arbeitete, ich zwar auch ein kristallisiertes Produkt erhielt, das sich gegen Permanganat aber vollkommen gesättigt verhielt. Das durch einfache HCl-Abspaltung aus β-Terpineolnitrosochlorid entstehende ungesättigte Oxyoxim konnte also nicht vorliegen. Eine zweite Tatsache gab mir noch weiter Grund, an der Richtigkeit der Ansicht Goodwins zu zweifeln; die Analysen des von mir genau nach der Vorschrift von Goodwin dargestellten Präparates stimmten nicht genau mit den Goodwinschen Angaben überein, also auch nicht mit dem theoretischen Wert des Oxyoxims mit 1 Mol. Methylalkohol berechnet. Da aber die Angaben für die Darstellung des Oxims genau innegehalten waren, konnte nur der Methylalkohol beim Umkristallisieren von Einfluß auf das Reaktionsprodukt gewesen sein. Ich konnte nun zeigen, daß tatsächlich der Methylalkohol eine Veränderung des ursprünglichen Reaktionsproduktes hervorgerufen hatte, aber nicht, wie Goodwin annahm, deshalb, weil er als Kristallalkohol in das Molekül eintrat.

Wenn ich nämlich die Verwendung von Methylalkohol ganz ausschaltete und das mit Äthylalkohol dargestellte Pro-

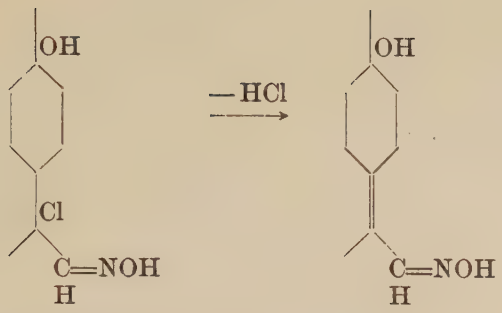
dukt aus Äthylalkohol umkristallisierte, erhielt ich auch ein kristallisiertes Produkt, aber von ganz anderen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz lag bei 85—95° (das mit Methylalkohol umkristallisierte Produkt schmolz bei 113°). Auch die Kristallform war eine andere, aus Äthylalkohol erhielt ich drusenförmig angeordnete Kristallnadeln, während aus Methylalkohol sehr kleine körnige Kristalle von unbestimmter Form herausgekommen waren. Die Analysen gaben allerdings noch keine Aufklärung, sie stimmten bemerkenswerterweise zwar teilweise auf ein Oxim mit 1 Mol. Methylalkohol berechnet, aber eine Kristallisation mit Methylalkohol war ja unmöglich, denn der Methylalkohol war vollkommen ausgeschaltet. Hier lag also eine Schwierigkeit, denn ich hatte erwartet, daß die Analysen auf eine Äthoxylverbindung stimmen würden, die bei der Einwirkung von Äthylalkohol auf β-Terpineolnitrosochlorid entstanden sein könnte, analog der Bildung von Methoxylverbindungen bei der Umsetzung von Nitrosochloriden mit Natriummethylat[1]).

Es war daraus zu schließen, daß das Entstehen von Gemischen bei der Darstellung des Oxims anzunehmen sei. Deshalb müssen wir einmal die verschiedenen Möglichkeiten betrachten, nach welcher Richtung sich die Reaktion überhaupt abspielen kann.

1) Es könnte das normale ungesättigte Oxyoxim entstehen durch einfache Abspaltung von Salzsäure und Bildung einer Doppelbindung:

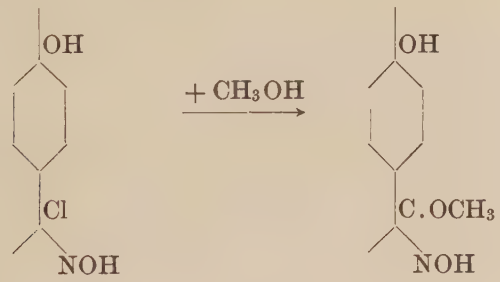
---

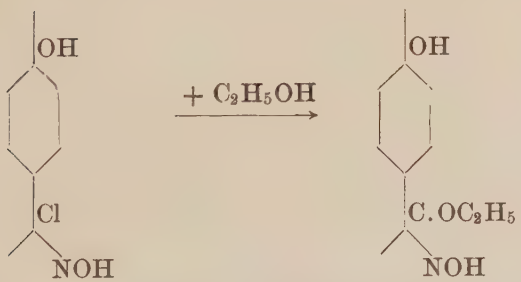
1) A. **360**, 39.



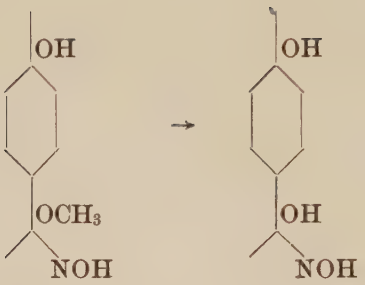
Infolge Anwesenheit von Alkohol könnte

2) durch Substitution des Chlors eine Methoxyl- resp. Äthoxylverbindung entstehen:

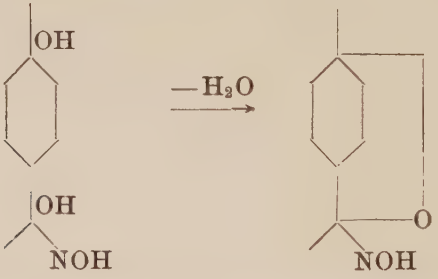




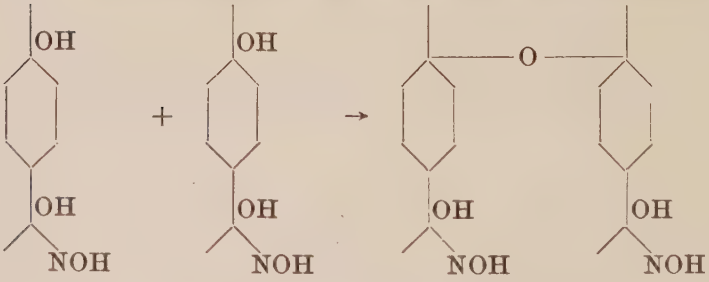
3) Diese Methoxyl- resp. Äthoxylverbindung könnte die Methoxyl- resp. Äthoxylgruppe infolge anwesender Feuchtigkeit durch die Hydroxylgruppe ersetzen; es könnte so ein Dioxyoxim entstehen:



4) Aus diesem Dioxyoxim könnte Wasser austreten (bezw. aus der Methoxyl- oder Äthoxylverbindung Alkohol) unter Bildung eines gesättigten Oxydoxims:



5) Es könnte aus 2 Mol. Dioxyoxim 1 Mol. Wasser austreten:



Meine Analysen des durch Einwirkung von Äthylalkohol auf β-Terpineolnitrosochlorid erhaltenen Körpers hatten alle einen Wert gegeben, der zwischen dem Wert für die Äthoxyl-

verbindung und dem des Dioxyoxims, einer kohlenstoffärmeren Verbindung lag. Ich nahm also zunächst das Vorhandensein eines Gemisches dieser beiden an. Und diese Vermutung konnte ich im Verlauf meiner Arbeit als wahrscheinlich richtig bestätigen. Denn einmal konnte ich das Vorhandensein einer Äthoxylverbindung in dem mit Äthylalkohol erhaltenen Körper nachweisen. Bei der Destillation im Vakuum zersetzte sich der Körper nämlich zum großen Teil, und im Destillat war reichlich Äthylalkohol nachweisbar. Ferner gelang es mir, durch Kochen mit Wasser oder Erhitzen der Substanz auch den Alkohol teilweise abzuspalten, und so einen Körper zu erhalten, dessen Analysen fast auf das freie Oxim stimmten.

Und nicht nur nachweisen konnte ich diese Äthoxylverbindung, sondern auch rein isolieren. Durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol oder Wasser erhielt ich einen Körper, der genau die für den Wert der einfachen Äthoxylverbindung stimmenden Analysen gab.

Den anderen Bestandteil des Gemisches, das vermutliche Dioxyoxim, konnte ich leider nicht rein isoliert erhalten, sein Vorhandensein gibt sich aber in den erhaltenen Analysenwerten des Gemisches deutlich kund.

Mit der Feststellung dieser Tatsachen schien mir Goodwins Ansicht über die Natur des durch Salzsäureabspaltung aus β-Terpineolnitrosochlorid mittels Äthylalkohol entstehenden Körpers widerlegt zu sein. Als Reaktionsprodukt erhält man eben nicht das normale Oxyoxim (auch nicht nach Goodwins Ansicht mit 1 Mol. Methylalkohol kristallisiert), sondern ein Gemisch einer Äthoxylverbindung und einer C-ärmeren Verbindung, vielleicht eines Dioxyoxims, das die Eigenschaft hat, leichter in Benzol oder Wasser löslich zu sein, also durch Umkristallisieren von der Äthoxylverbindung getrennt werden kann.

Ein weiterer Beweis für die Unrichtigkeit der Goodwinschen Auffassung schien mir erbracht zu sein, wenn es gelang, die Salzsäure aus dem β-Terpineolnitrosochlorid statt mit Äthylalkohol nun mit Methylalkohol abzuspalten und dort zu entsprechenden Produkten zu gelangen. Das Experiment glückte in der Tat. Ich erhielt hier auch ein vollkommen kristallinisches Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol den scharfen Schmelzpunkt 120° zeigte und sich ebenso wie das mit Äthylalkohol erhaltene Produkt gegen Permanganat vollkommen gesättigt erhielt.

Die Analysen der Substanz stimmten aber wieder nicht auf die erwartete Methoxylverbindung, und ich mußte auch hier wieder die Annahme machen, daß ich ein Gemisch vor mir hatte, ein Gemisch einer Methoxylverbindung und des Dioxyoxims, das schon bei der Darstellung oder erst beim Umkristallisieren entstand. Allerdings konnte ich hier die Isolierung der Methoxylverbindung nicht auf dieselbe Weise bewerkstelligen wie bei der Äthoxylverbindung. Es zeigte sich nämlich, daß die Methoxylverbindung in Benzol genau so löslich ist wie das vermutete Dioxyoxim. Eine Trennung gelang mir erst bei der Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum, und hier ergab sich auch die bemerkenswerte Tatsache, daß die Methoxylverbindung im Vakuum fast ohne Zersetzung destillierbar war, aus dem Destillat der Vakuumdestillation also rein herausgearbeitet werden konnte. Wenn ich diese reine Methoxylverbindung dann wieder mit Methylalkohol behandelte, konnte ich zeigen, daß die C-ärmere Verbindung wieder auftrat. Diesem Einfluß des Alkohols ist es also auch zuzuschreiben, daß man bei der Darstellung des Oxims aus β-Terpineolnitrosochlorid mit Alkohol nie die freie Methoxyl- resp. Äthoxylverbindung, sondern daneben noch eine C-ärmere Verbindung, vielleicht ein Dioxyoxim erhält.

Zur besseren Übersicht habe ich die von mir ausgeführten

Analysen in einer Tabelle zusammengestellt, die sich am Schluß dieser Arbeit befindet.

Bei den Untersuchungen über die Einwirkung von Alkohol auf β-Terpineolnitrosochlorid war noch eine Frage zu prüfen gewesen, ob die bei der Reaktion freiwerdende Salzsäure irgendwelchen Einfluß auf das Reaktionsprodukt habe. Tatsächlich konnte ich feststellen, wie aus dem experimentellen Teil meiner Arbeit zu ersehen ist, daß, wenn für Fortnahme der HCl gesorgt wurde, ein Überschuß von Alkali die Bildung eines flüssigen Endproduktes begünstigte. Wahrscheinlich entstand dann ein Produkt, das mit dem von Schmitz mittels Natriummethylat erhaltenen Körper identisch sein dürfte[1]).

Ich hatte also gezeigt, daß bei der Salzsäureabspaltung aus β-Terpineolnitrosochlorid mittels Alkohol wieder der Fall eingetreten war, daß sich das Chlor gegen Methoxyl- resp. Äthoxyl ausgetauscht hatte. Meine Bemühungen gingen nun dahin, durch Anwendung anderer salzsäureabspaltender Mittel vielleicht zum freien, ungesättigten Oxim zu gelangen, um dieses näher charakterisieren zu können.

Ein Versuch mit Natriumacetat, der bei dem α-Terpineol zu einem gut kristallisierten Produkt geführt hatte[2]), gab hier kein Resultat. Ich erhielt ebenso wie J. Wolff[2]) als Endprodukt eine harte, glasige, wasserhelle Masse, die sich zur näheren Untersuchung nicht eignete.

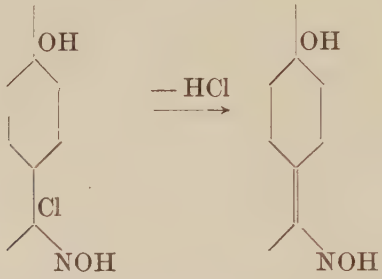
Ich wandte nun die von Wallach oft gebrauchte Methode an, die Salzsäureabspaltung aus dem β-Terpineolnitrosochlorid mit organischer Base vorzunehmen[3]), statt Dimethylanilin ließ ich aber, um die Temperatur bei der Umsetzung möglichst niedrig zu halten, diesmal Pyridin in Acetonlösung auf das Nitrosochlorid einwirken. Es gelang mir, auf diese

1) Schmitz, Diss. 1905.

2) Wolff, Diss. 1915.

3) A. **345** u. **360**.

Weise sehr glatt das normale ungesättigte Oxyoxim zu bekommen, das durch einfache Salzsäureabspaltung aus dem β-Terpineolnitrosochlorid entstehen kann:



Nach der Reinigung des Rohproduktes durch Destillation im Vakuum erhielt ich ein dickflüssiges gelbliches Öl, das sich Permanganat gegenüber als vollkommen ungesättigt erwies, typische Oximreaktion zeigte und eine Analyse gab, die auf den Wert für das Oxyoxim $C_{10}H_{17}O_2N$ stimmte.

Nicht so glatte Resultate erhielt ich, als ich versuchte, die Benzoylverbindungen dieses mit Pyridin erhaltenen flüssigen Oxims und des mit Alkohol dargestellten kristallisierten Oxims zu bekommen. Aus dem kristallinischen Oxim versuchte ich nach zwei Methoden zu dem Benzoat zu gelangen. Aber weder die Schotten-Baumannsche Methode mit Natronlauge, noch ihre Modifizierung von Einhorn[1]) in Pyridinlösung gaben die gewünschten Benzoylverbindungen. Stets erhielt ich bei diesen Reaktionen Benzoesäure als Endprodukt, die wahrscheinlich durch Hydrolyse des Benzoylchlorides entstanden war oder bei der Reaktion mit Pyridinlösung auf dem Umwege über eine unbeständige Benzoylpyridinverbindung. Bei dem mit Pyridin hergestellten flüssigen Oxim lagen die Verhältnisse anders. Ich erhielt hier als Endprodukt nicht Benzoesäure, sondern einen Körper, der in kleinen derben

1) A. **301**.

Kristallnadeln kristallisierte, die den Schmelzpunkt 107—108 zeigten und nach einmaligem Umkristallisieren bei 117° schmolzen. Ein Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure gab starke Erniedrigung, aber leider war die Ausbeute so gering geworden, daß eine nähere Untersuchung nicht möglich war. Um zu kontrollieren, ob der Mißerfolg an falschen Versuchsbedingungen läge, versuchte ich die Benzoylierung an anderen Oximen unter denselben Bedingungen.

Nach der Methode von Einhorn versuchte ich dann noch zum Vergleich die Benzoylverbindungen vom Carvoxim, Thujonoxim und Acetoxim herzustellen. Während mir die Darstellung des Benzoylcarvoxims auf diese Weise gelang, konnten die Benzoate vom Thujonoxim und Acetoxim nicht erhalten werden, in diesen beiden Fällen resultierte als Endprodukt Benzoesäureanhydrid.

Ich komme jetzt zur Besprechung der Hydrolyse der aus dem β-Terpineolnitrosochlorid durch Salzsäureabspaltung dargestellten Körper. Darüber fand ich in den Arbeiten von Schmitz und Goodwin so widersprechende Angaben, daß mir die nähere Untersuchung über die Hydrolyse der von mir erhaltenen Oxime sehr wesentlich schien.

Schmitz[1]) hatte beobachtet, daß bei Verwendung des von ihm erhaltenen Oxims das resultierende Endprodukt der Hydrolyse von der Natur des Hydrolysierungsmittels abhängig war. Zwar erhielt er als Hydrolysierungsprodukte immer Körper von der gleichen Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$, aber diese zeigten einen ganz verschiedenen Charakter. Zerlegte er das unter Anwendung von Natriummethylat erhaltene Produkt mit Schwefelsäure, so erhielt er immer ein Keton, das erst nach längerem Stehen mit Semikarbazid reagierte und dessen Semikarbazon den Schmelzpunkt 218°

1) Schmitz, Diss. 1905.

zeigte. Wandte er Oxalsäure zur Hydrolyse an, resultierte ein Körper mit Aldehydcharakter, der momentan ein Semikarbazon vom Schmelzpunkt 207° gab.

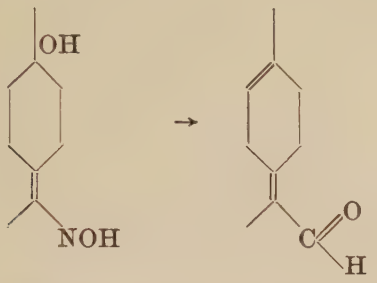
Goodwin[1]) erhielt nur teilweise dieselben Resultate. Bei der Hydrolyse seines kristallisierten Oxims entstand nämlich als Hydrolysierungsprodukt nur ein Keton, was für ein Hydrolysierungsmittel er auch anwandte. Da Schmitz bei seinen Versuchen von einem flüssigen Oxim ausgegangen war, meinte Goodwin, daß das von Schmitz erhaltene Oxim nicht einheitlich sei und daß der Aldehyd aus einer verunreinigenden Beimengung stammte. Ich unterwarf nun auch die von mir erhaltenen Oxime der Hydrolyse und fand bestätigt, daß das kristallinische, mit Alkohol nach Goodwins Angaben hergestellte Oxim tatsächlich, ob ich Schwefelsäure oder Oxalsäure zur Hydrolyse verwandte, immer ein Keton gab, das durch sein Semikarbazon identifiziert wurde.

Zerlegte ich aber das flüssige Oxim, das ich mit Pyridin erhalten hatte, dann konnte ich dieselben Beobachtungen machen, die Schmitz bei seinem mit Natriummethylat dargestellten Oxim gemacht hatte[2]).

Mit Oxalsäure erhielt ich einen Aldehyd, der sofort ein Semikarbazon gab, das in glänzend weißen Blättchen kristallisierte und den Schmelzpunkt 203—205° zeigte. Wandte ich dagegen Mineralsäure an, erhielt ich ein Keton, das erst nach zweitägigem Stehen mit Semikarbazid reagierte, und dessen Semikarbazon, kleine, feine weiße Nädelchen, bei 218° schmolz. Daß der Aldehyd nicht aus einer Verunreinigung stammte, ist wohl am besten dadurch bewiesen, daß ich, wie ich schon vorher zeigte, für die Muttersubstanz des Aldehyds, das flüssige Oxim, die Zusammensetzung des freien Oxims $C_{10}H_{17}O_2N$ durch eine Analyse nachweisen konnte.

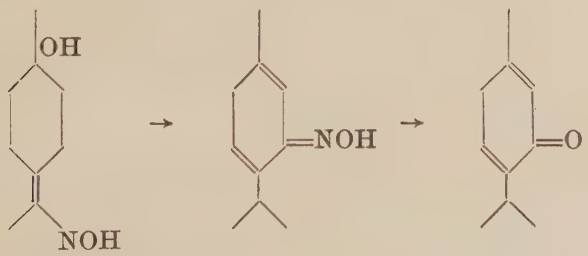
1) Goodwin, Diss. 1907.
2) Schmitz, Diss. 1905.

Der Aldehyd ist voraussichtlich aus dem ungesättigten Oxim durch Hydrolyse und gleichzeitige Wasserabspaltung entstanden:



Für die Entstehung des Ketons aus diesem ungesättigten Oxyoxim muß man schon Umlagerungen annehmen. Von Wallach und Schmitz[1]) sind die verschiedenen Entstehungsmöglichkeiten schon ausführlich diskutiert worden. Entweder hat es die Carbonylgruppe im Kern oder in der Seitenkette.

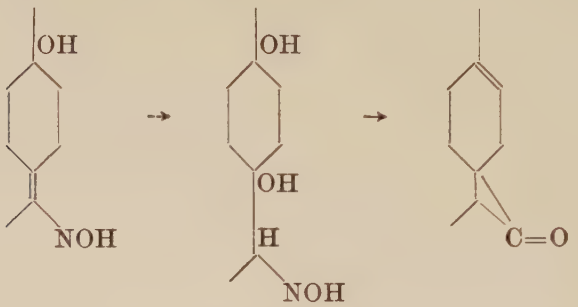
Ein Keton mit dem Carbonyl im Kern konnte nur das unbekannte Menthocarvon sein, daß dann folgendermaßen aus dem Oxim entstanden war:



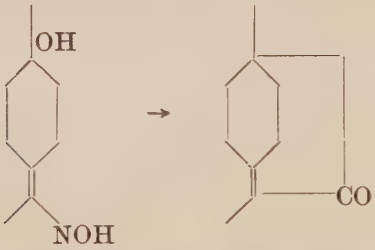
Für ein Keton mit der Carbonylgruppe in der Seitenkette nimmt Schmitz zwei Entstehungsmöglichkeiten an. Entweder konnte durch Hydrolyse und wieder Abspalten des

1) Schmitz, Diss. 1905 u. A. **345**, 127.

Wassers mit dem Wasserstoffatom (10) ein Dreiring neben dem Sechsring entstehen:



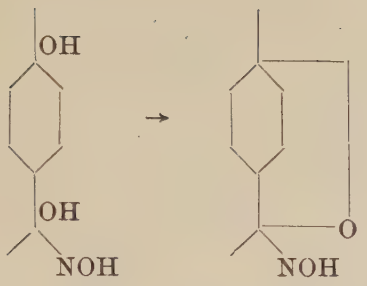
Oder es konnte die Hydroxylgruppe I des Oxyoxims mit dem Wasserstoffatom (10) austreten, und damit wäre das Auftreten eines zweiten Sechsrings gegeben:



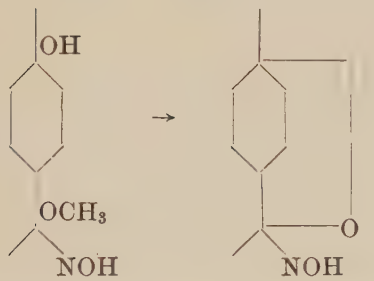
Schmitz mußte, auf verschiedene Gründe gestützt, diesen letzten Vorgang als den wahrscheinlichsten annehmen.

Ich möchte noch hinzufügen, daß man sich die Entstehung des Ketons aus dem kristallinischen Oxim sehr gut erklären kann, wenn man als Zwischenprodukt das gesättigte Oxydoxim annimmt. Wenn man nämlich von der Methoxylverbindung oder dem Dioxyoxim ausgeht, kann man sich den Vorgang folgendermaßen denken:

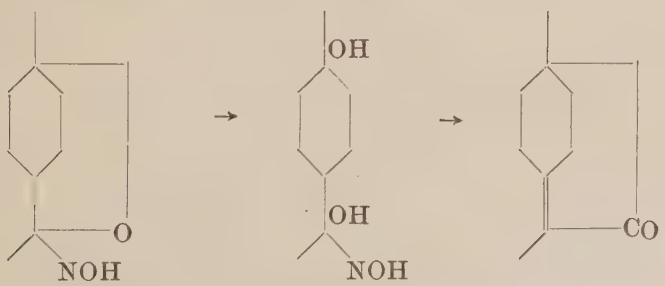
I.



II.



Beim Behandeln mit Säuren wird dieses Oxydoxim zunächst wieder hydrolysiert und spaltet dann, zugleich unter Wasserabgabe, Hydroxylamin aus der Oximgruppe mit der Hydroxylgruppe I ab:



Wir hätten hier dann wieder den von Schmitz angenommenen Sechsring.

Weitere Untersuchungen über die Hydrolysierungsprodukte konnte ich leider aus Mangel an Zeit nicht anstellen, nur zwei Beobachtungen von Schmitz konnte ich bestätigen, nämlich den Übergang des Aldehyds in das Keton unter dem Einfluß von Schwefelsäure und das Entstehen einer Säure aus dem Aldehyd durch Oxydation. Die entstandene Säure konnte ich aber leider nicht genau identifizieren, da die Ausbeute nur mangelhaft war und mir eine weitere Menge Aldehyd zur weiteren Oxydation nicht zur Verfügung stand.

Der Übergang des Aldehyds zum Keton war für Schmitz zur Widerlegung der Dreiringformel des Ketons sehr wichtig gewesen[1]).

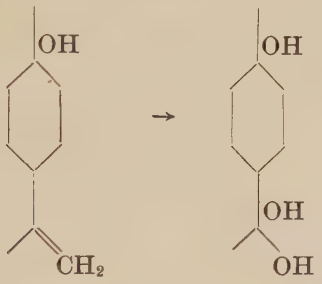
Zwei interessante Erscheinungen konnte ich dann noch im Laufe meiner Untersuchungen beobachten. Als ich einmal das durch Destillation im Vakuum scheinbar völlig gereinigte flüssige Oxim von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}O_2N$ mit Oxalsäure zerlegte, resultierte als Endprodukt ein Körper, dessen Semikarbazon im Schmelzpunkt, Kristallform und Zusammensetzung genau dem Semikarbazon des Tetrahydroparaacetyltoluols $C_9H_{14}O$ entsprach. Da die Untersuchungen über das Oxim selbst den größten Teil der mir zur Verfügung stehenden Zeit in Anspruch genommen hatten, konnte ich diese Erscheinung leider nicht weiter verfolgen. Jedenfalls hatte ich aber gezeigt, daß die Abspaltung eines kohlenstoffhaltigen Radikals stattgefunden hatte.

Dasselbe Keton $C_9H_{14}O$ erhielt ich, wenn ich auf den bei der Darstellung des Nitrosochlorids nicht festgewordenen Anteil Schwefelsäure einwirken ließ. Bei der darauf folgenden Wasserdampfdestillation erhielt ich als erste Fraktion ein Öl, dessen Semikarbazon in der Analyse wieder auf einen kohlenstoffärmeren Körper $C_9H_{14}O$ hinwies und auch den Schmelz-

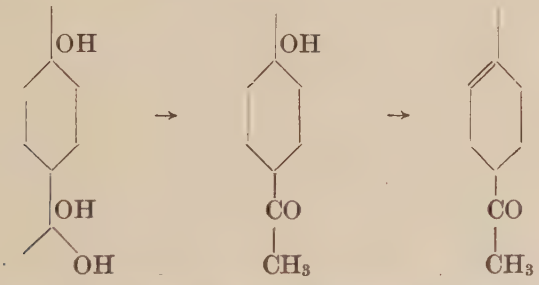
1) Schmitz, Diss. 1905.

punkt des Semikarbazons vom Tetrahydroparaacetyltoluol, 160°, zeigte.

Wir müssen hier eine oxydierende Wirkung der salpetrigen Säure bei der Darstellung des Nitrosochlorids annehmen. Stephan und Helle[1]) erhielten eben diesen Körper bei der Oxydation von β-Terpineol mit Permanganat und weiter mit Chromsäure. Als erstes Reaktionsprodukt mit Permanganat erhielten sie ein 1,8,9 Trioxyterpan:



Dieser Glycerin gab mit Chromsäure oxydiert ein Oxyketon, das unter dem Einfluß von verdünnter Schwefelsäure in den Körper $C_9H_{14}O$, das Tetrahydroparaacetyltoluol, überging.



Daß bei dieser Reaktion auch das Oxyketon aufgetreten war, konnte ich auch beobachten. Die weiteren Fraktionen der Wasserdampfdestillation lieferten Semikarbazone,

1) B. 35, 2149.

deren Analysen auf das Vorhandenseia eines Gemenges des Oxyketons $C_9H_{16}O_2$ und des Tetrahydroparaacetyltoluols $C_9H_{14}O$ hinwiesen.

Eine Reduktion des Nitrosochlorids mit Zink in Eisessiglösung, die nach Wallach[1]) oft zu gesättigten Ketonen führt, brachte hier beim β-Terpineolnitrosochlorid eine Abspaltung der NOCl-Gruppe unter Rückbildung des Terpineols.

---

1) A. **379**; **381**; **389**.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung des β-Terpineolnitrosochlorids.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials, des β-Terpineolnitrosochlorids, geschah nach Wallachs Vorschrift[1]) durch Einwirkung von Nitrosychlorid auf β-Terpineol.

Man löst 15 g β-Terpineol in 15 ccm Eisessig, versetzt mit 11 ccm Äthylnitrit und läßt zu dieser in einer Kältemischung abgekühlten Flüssigkeit eine ebenfalls abgekühlte Mischung von 6 ccm konzentrierter Salzsäure und 6 ccm Eisessig ganz langsam und unter lebhaftem Umschütteln zutropfen. Die Reaktion nimmt 15 bis 20 Minuten in Anspruch. Das Reaktionsprodukt, ein lichtgrün gefärbtes Öl, wurde dann über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, und am nächsten Tage fiel das Nitrosochlorid nach Zusatz von Eisstücken und öfterem Umschütteln im Verlauf mehrerer Stunden kristallinisch aus.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt auf dem Filter mehrmals mit Acetonwasser (1 : 1) gewaschen, bis die grüne Farbe fast verschwunden war, dann mit der dreifachen Menge Aceton bis zur Lösung erwärmt und Wasser bis zur Trübung hinzugegeben, worauf beim Erkalten das Nitrosochlorid reinweiß herauskam. Der Schmelzpunkt lag bei 103—104°. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 50 %.

---

1) A. 277, 121.

II. Einwirkung von Alkohol auf β-Terpineolnitrosochlorid.

1. Umsetzung des β-Terpineolnitrosochlorids mit Äthylalkohol.

Ich hielt mich dabei an die Vorschrift von Goodwin[1]) über die Salzsäureabspaltung aus dem β-Terpineolnitrosochlorid mittels Alkohol.

22 g reines Nitrosochlorid wurde 14 Tage lang mit 200 ccm 90 %igem Äthylalkohol in Berührung gelassen. Allmählich trat Rotfärbung ein und schließlich ging alles Nitrosochlorid in Lösung. Die abgespaltene Salzsäure wurde dann mit einer Lösung von 10 g Kaliumbicarbonat in 25 ccm Wasser neutralisiert, das ausgeschiedene Chlorkalium abgesaugt und der Alkohol der Verdunstung überlassen, wobei sich ein bräunlich gefärbter, in Nadeln kristallisierter Körper ausschied.

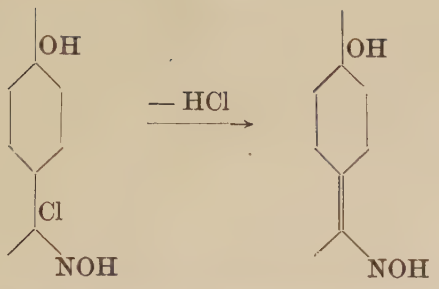
Ausbeute: Aus 22 g Nitrosochlorid erhielt ich 18 g an Rohprodukt.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol wurden sehr kleine, weiße Kristalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 101—103° lag.

2. Verhalten des mit Äthylalkohol dargestellten Körpers gegen Permanganat.

Goodwin hatte diesen Körper, für den er den Schmelzpunkt bei 113° gefunden hatte, als das normale ungesättigte Oxyoxim angesprochen, das durch Salzsäureabspaltung aus dem β-Terpineolnitrosochlorid entstanden sein sollte (allerdings nach seiner Ansicht mit einem Mol. Methylalkohol kristallisiert)[1]):

1) Goodwin, Diss. 1907.



Um zunächst seine ungesättigte Natur noch einmal nachzuprüfen, machte ich einen Versuch über das Verhalten dieses vermeintlichen Oxyoxims gegen Kaliumpermanganat.

Ich löste eine Probe des genau nach der Vorschrift von Goodwin dargestellten Produktes in 2 ccm Äthylalkohol, gab verdünnte Permanganatlösung vorsichtig hinzu, und überraschenderweise blieb die Farbe des Permanganats längere Zeit bestehen. Der vermeintlich ungesättigte Körper erwies sich also als vollkommen gesättigt.

War es durch diesen Nachweis schon zweifelhaft geworden, daß man es mit dem von Goodwin vermuteten Körper zu tun hatte, so gaben die in den folgenden Kapiteln zu besprechenden Untersuchungen einen sicheren Beweis, daß Goodwins Ansicht über die Natur des aus dem Nitrosochlorid durch Salzsäureabspaltung mittels Alkohol entstandenen Körpers unzutreffend war.

3. Untersuchungen über die Natur des mittels Äthylalkohol aus β-Terpineolnitrosochlorid dargestellten Körpers.

Wie ich schon vorher kurz erwähnte, nahm Goodwin an, daß der durch Einwirkung von Äthylalkohol auf β-Ter-

1) Goodwin, Diss. 1907.

pineolnitrosochlorid entstehende und durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigte Körper ein Oxyoxim sei, das mit 1 Mol. Methylalkohol kristallisierte. Er berief sich dabei auf seine Analysen, denn er fand[1]):

	I.	II.
C =	61,24 %	61,40 %
H =	9,72 %	10,16 %

C berechnet für $C_{10}H_{17}O_2N$ = 65,52 %
H „ „ „ = 9,35 %
C „ „ $C_{10}H_{17}O_2N + CH_3OH$ = 61,35 %
H „ „ „ „ = 9,83 %
C „ „ $C_{10}H_{17}O_2N + C_2H_5OH$ = 62,82 %
H „ „ „ „ = 10,45 %

Da also seine Analysen sehr genau auf den Wert des Oxyoxims mit einem Mol. Methylalkohol berechnet stimmten, war seine Annahme sehr erklärlich.

Zum Vergleich unterwarf ich nun auch den von mir genau nach den Angaben von Goodwin dargestellten Körper vom Schmelzpunkt 103—104° der Analyse:

I. 0,1630 g Subst. gaben 0,3608 g CO_2 u. 0,1502 g H_2O.
II. 0,1585 „ „ „ 0,3516 „ „ „ 0,1474 „ „
III. 0,1587 „ „ „ 0,3603 „ „ „ 0,1475 „ „

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{10}H_{17}O_2N + CH_3OH$	I.	II.	III.
C = 61,35 %	60,37 %	60,50 %	61,92 %
H = 9,83 %	10,31 %	10,41 %	10,40 %

Die von mir erhaltenen Analysenwerte stimmten nur annähernd mit den Goodwinschen Werten überein, also nicht gut mit dem Wert, der sich für das Oxyoxim mit 1 Mol. Methylalkohol berechnet. Der Kohlenstoff war, auf Goodwins Analysen bezogen, fast um 1 % zu niedrig gefunden, der Wasser-

1) Goodwin, Diss. 1907.

stoff um 1 % zu hoch. Da ich die Darstellung der Analysensubstanz genau nach Goodwins Vorschrift gemacht hatte, war die Abweichung nur durch verschieden häufiges Umkristallisieren zu erklären. Und da zu dem Zweck Methylalkohol verwandt worden war, war es nur möglich, daß der Methylalkohol eine Änderung bewirkt hatte und daß ich infolgedessen ein C-ärmeres Produkt erhalten hatte.

Wenn nun tatsächlich beim Umkristallisieren der Methylalkohol als Kristallalkohol in das Molekül eingetreten war, wie Goodwin annimmt, — die von mir gefundenen Analysenwerte waren allerdings damit, wie gesagt, schlecht vereinbar — wie mußte sich dann die Sache verhalten, wenn der Methylalkohol ganz ausgeschaltet wurde, wenn also das durch Einwirkung von Äthylalkohol auf β-Terpineolnitrosochlorid erhaltene Produkt statt aus Methylalkohol nun aus Äthylalkohol umkristallisiert wurde?

Ich wandte also nun nur Äthylalkohol an zum Reinigen des mit Hülfe von Äthylalkohol dargestellten Körpers. Nach zweimaligem Umkristallisieren ließ schon das Aussehen vermuten, daß ich ein ganz neues Produkt bekommen hatte. Statt der sehr kleinen Kristalle von schwer zu erkennender Form, wie sie aus Methylalkohol herausgekommen waren, zeigten sich jetzt wundervolle weiße Kristallnadeln. Der sehr viel niedrigere Schmelzpunkt gab einen weiteren Beweis für die Verschiedenheit: das neu erhaltene Produkt schmolz zwischen 85—95°, während das mit Methylalkohol umkristallisierte sich bei 101—103° verflüssigte.

Zu untersuchen war nun, was für Resultate die Analysen ergaben. Da ich beim Umkristallisieren aus Äthylalkohol verschiedene Male sehr wechselnde Schmelzpunkte gefunden hatte, sie schwankten zwischen 85—87° und 97—100°, machte ich eine große Anzahl Analysen der verschieden schmelzenden Produkte:

1) 0,1676 g Subst. (85—87°) gab. 0,3757 g CO_2 u. 0,1546 g H_2O.
2) 0,1694 „ „ („) „ 0,3799 „ „ „ 0,1585 „ „
3) 0,0928 „ „ („) „ 0,2089 „ „ „ 0,0832 „ „
4) 0,1927 g „ (93—95°) „ 0,4355 „ „ „ 0,1775 „ „
5) 0,1868 g „ (95—97°) „ 0,4238 „ „ „ 0,1701 „ „
6) 0,1835 g „ (94—97°) „ 0,4161 „ „ „ 0,1738 „ „
7) 0,1794 „ „ („) „ 0,4079 „ „ „ 0,1684 „ „
8) 0,1482 „ „ (97—100°) „ 0,3354 „ „ „ 0,1375 „ „
9) 0,1203 „ „ („) „ 0,2718 „ „ „ 0,1113 „ „
10) 0,1584 „ „ („) „ 8,6 ccm Stickgas bei 17,5° u. 738 mm.
11) 0,1838 „ „ („) „ 10,5 „ „ bei 18° u. 742 mm.
12) 0,1800 „ „ (93—95°) „ 9,9 „ „ bei 19° u. 746 mm.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	61,14	61,16	61,39	61,62	61,87	61,84
H	10,32	10,47	10,03	10,33	10,19	10,60
N	—	—	—	—	—	—
	7.	8.	9.	10.	11.	12.
C	62,00	61,72	61,62	—	—	—
H	10,51	10,39	10,36	—	—	—
N	—	—	—	6,10	6,43	6,19

Berechnet für:

$C_{10}H_{17}O_2N + CH_3OH$	$C_{10}H_{17}O_2N + C_2H_5OH$
C = 61,35 %	C = 62,82 %
H = 9,83 %	H = 10,45 %
N = 6,54 %	N = 6,15 %

Merkwürdigerweise zeigten die Analysen dieses aus Äthylalkohol umkristallisierten Produktes dieselben Werte, die Goodwin bei dem aus Methylalkohol umkristallisierten

Körper erhalten hatte, stimmten also größtenteils auch auf Werte, die sich für das Oxyoxim mit 1 Mol. Methylalkohol berechnen. Ein Eintreten von Methylalkohol in das Produkt war ja aber ausgeschlossen, da nur Äthylalkohol angewandt worden war; eine einfache Verbindung mit Äthylalkohol konnte jedoch auch nicht vorliegen, dafür hatte ich zu niedrige Kohlenstoffwerte gefunden.

Als Möglichkeit kam nun in Betracht, daß man es nicht mit einem einheitlichen Körper, sondern mit einem Gemenge zu tun habe. Die Analysen ließen vermuten, daß neben einer eventuell entstandenen Verbindung mit einem Äthoxylradikal noch eine C-ärmere Verbindung vorhanden sein möchte, etwa ein Dioxyoxim, das niedrigeren Kohlenstoffgehalt besitzt:

Berechnet für: $C_{10}H_{17}O_2N + H_2O$

C = 59,65 %
H = 9,52 %
N = 6,97 %

Und diese Annahme war augenscheinlich richtig, denn es gelang mir, die eine Verbindung rein herauszuarbeiten.

Ein wiederholtes fraktioniertes Umkristallisieren aus Äthylalkohol hatte allerdings nicht zu einer Trennung geführt, das beweisen die Analysen 1—12. Die zahlreich erhaltenen Kristallfraktionen weisen zwar untereinander verschiedene Schmelzpunkte auf, dieser stieg von 85—100°, aber die Analysen ergaben für den Kohlenstoff und Wasserstoff immer annähernd dieselben Werte. Die Zahlen erreichten nie den Wert für eine Äthoxylverbindung, deren Vorhandensein ich erwartet hatte.

In Äthylalkohol schienen also die Bestandteile des vermuteten Gemisches in gleicher Weise löslich und daher nicht zu trennen zu sein.

Ein darauf angestellter Versuch, das mit Äthylalkohol erhaltene Reaktionsprodukt fraktioniert aus Benzol umzu-

kristallisieren, führte dann zuerst aber auf den richtigen Weg.

Allerdings erhielt ich hierbei keinen schön kristallisierenden Körper, sondern nur ein pulveriges, stark elektrisches Produkt vom Schmelzpunkt 94—97°; die Analysen zeigten aber, daß ich nun jedenfalls einen kohlenstoffreicheren Körper in Händen hatte:

I. 0,1749 g Substanz gaben 0,4033 g CO_2 u. 0,1618 g H_2O.
II. 0,1433 „ „ „ 0,3317 „ „ „ 0,1332 „ „

Gefunden:	I.	II.
C =	62,89 %	63,13 %
H =	10,35 %	10,40 %

Berechnet für: $C_{10}H_{17}O_2N + C_2H_5OH$

C = 62,82 %
H = 10,45 %

Diese Analysen stimmten nun viel besser als die der aus Alkohol umkristallisierten Substanz auf die Äthoxylverbindung des Oxims.

Dieselben Analysenresultate erhielt ich, wenn ich das mit Äthylalkohol dargestellte Produkt aus Wasser umkristallisierte. Da sich nämlich ergeben hatte, daß das kristallisierte, vermeintliche Oxyoxim in Wasser löslich war, wurde ein Versuch gemacht, durch Umkristallisieren aus Wasser etwa als solchen eingetretenen Alkohol zu verdrängen, bezw. die Äthoxylverbindung zu isolieren. Es gelang, denn Analysen des so erhaltenen Produktes, das den Schmelzpunkt 107—108° zeigte, gaben folgendes Resultat:

I. 0,1723 g Substanz gaben 0,3957 g CO_2 u. 0,1576 g H_2O.
II. 0,1588 „ „ „ 0,3646 „ „ „ 0,1434 „ „

Gefunden:	I.	II.
C =	62,64 %	62,62 %
H =	10,24 %	10,10 %

Berechnet für: $C_{10}H_{17}O_2N + C_2H_5OH$

C = 62,82 %

H = 10,45 %

Damit erschien mir die Tatsache als sicher, daß man es bei dem mit Äthylalkohol hergestellten und aus Äthylalkohol umkristallisierten Produkt mit einem Gemenge einer Äthoxylverbindung und einer C-ärmeren Verbindung zu tun hat, die leichter in Benzol und Wasser löslich ist, also durch fraktionierte Kristallisation aus diesen Agentien von der Äthoxylverbindung getrennt werden kann. Das Entstehen der Äthoxylverbindung beweist, daß bei der Reaktion das Chlor nicht als HCl ausgetreten ist, sondern sich gegen Äthoxyl ausgetauscht hat. Das entspricht einer von Wallach oft beobachteten Reaktion[1]). Im theoretischen Teil habe ich dies näher ausgeführt.

4. Versuche, aus dem mit Äthylalkohol aus β-Terpineolnitrosochlorid erhaltenen Körper Alkohol abzuspalten.

Um meiner Sache ganz sicher zu sein, daß ich tatsächlich eine Äthoxylverbindung vor mir hatte, suchte ich noch deren Natur etwas näher zu prüfen, namentlich fragte es sich, ob es gelingen würde, den Alkohol abzuspalten und so zu dem freien Oxim zu gelangen.

a) durch Erhitzen der Substanz auf 100°.

Goodwin hatte schon versucht[2]), den vermeintlichen Kristallalkohol durch Erhitzen der Substanz auf 110° zu entfernen. Beim Erhitzen des aus Methylalkohol umkristallisierten Produktes bis zur Gewichtskonstanz konnte er aber

1) A. **360**, 39.

2) Goodwin, Diss. 1907.

nur einen Verlust von 6,5 % konstatieren, während die Theorie — auf Methylalkohol berechnet — 14,88 % verlangte. Ich machte nun auch Versuche in dieser Richtung.

Der mit Äthylalkohol hergestellte und daraus umkristallisierte Körper wurde eine halbe Stunde lang im Paraffinbad auf 100° erhitzt, dabei schmolz die Substanz. Beim Erkalten wurde die Masse zwar fest, aber nicht kristallinisch, sondern blieb vollkommen glasig. Gewichtskonstanz konnte ich nicht erzielen. Da diese feste glasharte Masse sich zur Untersuchung nicht eignete, wurde das Reaktionsprodukt nun mit Äthylalkohol aufgenommen, dann der Alkohol verdunsten gelassen, wobei wieder ein kristallinisches Produkt herauskam. Diese Substanz fing bei 85° an zu sintern und schmolz dann schnell bei 90—95°.

Analysen:

I. 0,1768 g Substanz gaben 0,4038 g CO_2 u. 0,1699 g H_2O.
II. 0,1367 „ „ „ 0,3110 „ „ „ 0,1219 „ „

Gefunden:	I.	II.
C =	62,29 %	62,05 %
H =	10,75 %	10,64 %

Berechnet für:

$C_{10}H_{17}O_2N$	$C_{10}H_{17}O_2N + C_2H_5OH$
C = 65,52 %	C = 62,82 %
H = 9,35 %	H = 10,45 %

Der Verlauf der Reaktion ließ den Schluß zu, daß zwar primär Alkohol abgespalten wurde, denn dafür spricht das Entstehen der glasigen Masse (vermutlich verursacht durch Anwesenheit von etwas freiem Oxim), daß dann aber durch das erneute Umkristallisieren aus Äthylalkohol in der Hauptsache die angewandte Verbindung, noch mit etwas C-ärmerer verunreinigt, zurückerhalten wurde.

b) durch längeres Kochen mit Wasser.

Ferner wurde ein Versuch gemacht, den Alkohol durch längeres Kochen mit Wasser zu entfernen, dabei war zugleich die Möglichkeit gegeben, die kohlenstoffärmere Verbindung auszuschalten, da diese ja, wie schon erwähnt wurde, in Wasser sehr leicht löslich zu sein scheint, also beim späteren Herausarbeiten des entstehenden Produktes durch genügend Wasser in Lösung gehalten werden konnte.

2 g reine aus Äthylalkohol mehrfach umkristallisierte Substanz wurde mit 150 ccm Wasser eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Das Oxim schwamm noch zunächst als Öl auf dem Wasser, ging dann aber bald in Lösung. Braunfärbung der Flüssigkeit zeigte, daß Zersetzung eingetreten sein mußte. In einer flachen Schale wurde dann fast, aber nicht ganz zur Trockne eingedampft. Beim Erkalten erhielt ich wieder einen festen Körper, allerdings neben viel Öl. Die Kristalle wurden dann vorsichtig von dem Öl abgehoben, auf Ton abgepreßt und verschiedene Male aus Benzol unter Ligroinzusatz umkristallisiert, bis sie schließlich rein weiß aussahen und den Schmelzpunkt 97—100° zeigten.

Ausbeute an analysenreiner Substanz: 0,5 g.

I. 0,1654 g Substanz gaben 0,3927 g CO_2 u. 0,1516 g H_2O.
II. 0,1716 „ „ „ 8,4 ccm Stickgas bei 14,5° und 757,5 mm.

Gefunden:	I.	II.
C =	64,75 %	—
H =	10,20 %	—
N =	—	5,73 %

Berechnet für:

$C_{10}H_{17}O_2N$	$C_{10}H_{17}O_2N + C_2H_5OH$
C = 65,52 %	C = 62,82 %
H = 9,35 %	H = 10,45 %
N = 7,65 %	N = 6,15 %

Die Analysen zeigen also, daß die kohlenstoffärmere Verbindung entfernt war, daß aber auch eine Abspaltung von Äthylalkohol aus der Äthoxylverbindung stattgefunden haben mußte, die allerdings nicht vollständig bis zu dem um 1 Mol. C_2H_5OH-ärmeren Oxim erfolgt war.

Durch Erhitzen der Substanz bis zum Schmelzen und durch Kochen mit Wasser konnte also schon teilweise Alkoholabspaltung beobachtet werden.

c) durch Destillation im Vakuum.

Zu untersuchen war nun noch, wie sich die Substanz bei der Destillation im Vakuum verhalten würde.

15 g rohes, noch nicht umkristallisiertes Oxim wurden in einem Eikolben eben zusammengeschmolzen, dann im guten Vakuum bei 10 mm destilliert. Das Aufsteigen dichter Dämpfe zeigte Zersetzung an, daneben destillierte ziemlich glatt ein gelbliches, schweres Öl in die Rundung des Eikolbens über. Um die leicht entweichenden Dämpfe aufzufangen, wurde noch eine zweite eisgekühlte Vorlage dahinter geschaltet und darin ein farbloses, sehr leicht bewegliches Öl aufgefangen.

In diesem leichten Öl konnte nun tatsächlich der abgespaltene Äthylalkohol nachgewiesen werden:

1) durch die Bildung von Jodoform,

2) durch die Bildung des Essigesters.

Das in die Rundung des Eikolbens überdestillierte schwere Öl, das beim Erkalten teilweise festgeworden war, wurde mit Äther herausgelöst, und in einer Schale dann der Äther der Verdunstung überlassen. Es hinterblieb ein Öl, das auf Bildung von freiem Oxim zurückgeführt werden konnte, aber beim Zusatz von Benzol begann es nach einigen Tagen festzuwerden. Die Reinigung dieses Produktes geschah dann durch Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Ligroin. Schmelzpunkt der pulvrigen weißen Substanz lag bei 86—89°.

Der Annahme, daß man es jetzt vielleicht mit dem normalen Oxim zu tun hatte, entsprachen allerdings die Analysen nicht ganz:

I. 0,1346 g Substanz gaben 0,3157 g CO_2 u. 0,1236 g H_2O.
II. 0,1517 „ „ „ 0,3565 „ „ „ 0,1387 „ „
III. 0,1450 „ „ „ 0,3399 „ „ „ 0,1313 „ „
IV. 0,2966 „ „ „ 15,8 ccm Stickgas bei 14,5° u. 749 mm.
V. 0,2697 „ „ „ 14,2 „ „ „ 15° und 750 mm.

Gefunden:	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	63,97 %	64,09 %	63,93 %	—	—
H =	10,28 %	9,99 %	10,13 %	—	—
N =	—	—	—	6,15 %	6,07 %

Berechnet für:

$C_{10}H_{17}O_2N$	$C_{10}H_{17}O_2N + C_2H_5OH$
C = 65,52 %	C = 62,82 %
H = 9,35 %	H = 10,45 %
N = 7,65 %	N = 6,15 %

Die Abspaltung von Äthylalkohol war aber nachgewiesen, deshalb muß man annehmen, daß bei einmaligem Destillieren noch keine vollkommene Zersetzung stattgefunden hatte.

Das Verhalten des Destillationsproduktes gegen Kaliumpermanganat zeigte, daß es sich vollkommen gesättigt verhielt.

Geprüft wurde dann noch, ob das Destillationsprodukt beim Umkristallisieren aus Methylalkohol verändert wurde. Ich erhielt dabei wieder ein kristallisiertes Produkt vom Schmelzpunkte 96—101°, das folgende Analyse ergab:
0,1438 g Substanz gaben 0,3279 g CO_2 und 0,1333 g H_2O.

Gefunden: C = 62,19 %
H = 10,37 %

Berechnet für:

$C_{10}H_{17}O_2N$	$C_{10}H_{17}O_2N + C_2H_5OH$	$C_{10}H_{17}O_2N + CH_3OH$
C = 65,52%	C = 62,82%	C = 61,35%
H = 9,35%	H = 10,45%	H = 9,83%

Es mußte also hier beim Umkristallisieren aus Methylalkohol eine Veränderung vorgegangen sein, denn der Kohlenstoffgehalt war bedeutend niedriger als derjenige des nur aus Benzol umkristallisierten Destillationsprodukts. Und diese leichte Veränderlichkeit muß uns nun auch erklären, warum bei den aus Äthylalkohol umkristallisierten Substanzen in der Analyse nicht die auf eine einfache Äthoxylverbindung berechneten Werte gefunden wurden. Es entstehen entweder schon bei der Darstellung oder auch erst beim Umkristallisieren Beimischungen von verschiedener Löslichkeit, und wir haben es also, obgleich gut kristallisierende Produkte vorlagen, mit Gemengen zu tun.

5. Umsetzung des Nitrosochlorids mit Methylalkohol.

Einen weiteren Einblick in die Natur des aus dem β-Terpineolnitrosochlorids durch Salzsäureabspaltung mittels Alkohol entstehenden Körpers mußte ich zu erhalten erwarten, wenn ich alle meine Untersuchungen, die ich an einem mit Äthylalkohol hergestellten Produkt gemacht hatte, nun auf ein unter Anwendung von Methylalkohol dargestelltes übertrug.

Ich ließ 22 g reines Nitrosochlorid mit 200 ccm 90%igem Methylalkohol überschichtet einige Tage lang ruhig stehen. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur zeigte sich schon nach zwei Tagen eine Gelbfärbung der Lösung, am achten Tage war alles mit blaßroter Farbe in Lösung gegangen. Methylalkohol wirkt also bedeutend schneller auf Nitrosochlorid als Äthylalkohol, mit dem die Reaktion erst nach vierzehn

Tagen beendet war. Die Verarbeitung geschah so, wie es bei der Reaktion mit Äthylalkohol beschrieben ist: nach der Neutralisation der Lösung mit Kaliumbicarbonat, dem Entfernen des dabei entstandenen Chlorkaliums und dem Verdunstenlassen des Alkohols erhielt ich auch ein bräunlich gefärbtes Produkt, bei dem man aber keine gut ausgebildeten Kristallformen erkennen konnte.

6. Verhalten des mit Methylalkohol dargestellten Produktes gegen Permanganat.

Nach dem Reinigen durch Umkristallisieren aus Methylalkohol verhielt sich das mit Methylalkohol dargestellte Produkt gegen Permanganat vollständig gesättigt. Es zeigt hierin Analogie mit dem durch Einwirkung von Äthylalkohol erhaltenen Produkt, das sich ja auch als vollkommen gesättigt erwies.

7. Untersuchungen über den Bau des mit Methylalkohol dargestellten Körpers.

Im übrigen erwies sich aber das mit Methylalkohol erhaltene Produkt vollkommen verschieden von dem mit Äthylalkohol erhaltenen in Eigenschaften und Zusammensetzung.

Der Schmelzpunkt der reinweißen, grobkörnigen Substanz lag bei 120—121° (die mit Äthylalkohol erhaltene Substanz schmolz bei 85—95°).

Analysen:

I. 0,1800 g Substanz gaben 0,3955 g CO_2 u. 0,1519 g H_2O.
II. 0,1560 „ „ „ 0,3435 „ „ „ 0,1390 „ „
III. 0,1831 „ „ „ 0,3963 „ „ „ 0,1706 „ „

Gefunden:	I.	II.	III.
C =	59,93 %	60,05 %	59,03 %
H =	9,44 %	9,97 %	10,43 %

Berechnet für:

$C_{10}H_{17}O_2N + CH_3OH$	$C_{10}H_{17}O_2N + H_2O$
C = 61,35 %	C = 59,65 %
H = 9,83 %	H = 9,52 %

Da ich den Äthylalkohol vollkommen ausgeschaltet und nur Methylalkohol angewandt hatte, hatte ich Analysenresultate erwartet, die auf die Methoxylverbindung stimmen würden. Aber ich erhielt für Kohlenstoff viel geringere Werte als der Methoxylverbindung entsprechen.

Wir müssen also auch hier wieder annehmen, daß bei der Darstellung ein Gemisch entsteht und zwar eine Hydroxylverbindung, daneben aber noch eine C-reichere Verbindung, also die Methoxylverbindung. Eine Erklärung für die Zulässigkeit dieser Annahme habe ich ausführlich im theoretischen Teil dieser Arbeit gegeben.

Zwecks Isolierung dieser etwa vorhandenen Methoxylverbindung wandte ich dieselbe Methode an, die auch zur Trennung der Äthoxylverbindung von ihren Beimischungen geführt hatte. Ich versuchte fraktioniert aus Benzol umzukristallisieren, aber dabei ergab sich eine Schwierigkeit. Man hatte nämlich nicht, wie bei der Behandlung des Nitrosochlorids mit Äthylalkohol ein Gemisch von Produkten verschiedener Löslichkeit erhalten, sondern die erhaltene Methoxylverbindung und die C-ärmere Verbindung waren in Benzol in gleicher Weise löslich. Daß ich nach dem Umkristallisieren aus Benzol immer noch ein Gemisch in Händen hatte, zeigte die Analyse der so erhaltenen Substanz, eines weißen Pulvers, das bei 119—120° flüssig wurde:

0,1815 g Substanz gaben 0,3975 g CO_2 und 0,1547 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für:	
	$C_{10}H_{17}O_2N + CH_3OH$	$C_{10}H_{17}O_2N + H_2O$
C = 59,73 %	C = 61,35 %	C = 59,65 %
H = 9,53 %	H = 9,83 %	H = 9,52 %

Die gefundenen Werte kommen sogar noch näher dem theoretischen Wert für das Dioxyoxim als dem für die freie Methoxylverbindung.

Wenn ich diese aus Benzol umkristallisierte Verbindung nun wieder aus Methylalkohol umkristallisierte, blieben die Analysenwerte ungeändert. Der Schmelzpunkt lag bei 120°. Das weiße Pulver, wie es aus Benzol herausgekommen war, wurde durch das Umkristallisieren aus Methylalkohol wieder kristallinisch.

Analyse:

0,1916 g Substanz gaben 0,4184 g CO_2 und 0,1617 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für:	
	$C_{10}H_{17}O_2N + CH_3OH$	$C_{10}H_{17}O_2N + H_2O$
C = 59,56 %	C = 61,35 %	C = 59,65 %
H = 9,44 %	H = 9,83 %	H = 9,52 %

8. Versuche, aus dem durch Umsetzung mit Methylalkohol aus β-Terpineolnitrosochlorid erhaltenen Produkt, Alkohol abzuspalten.

a) Durch Kochen mit Wasser.

Die Natur der mit Äthylalkohol erhaltenen Äthoxylverbindung hatte ich näher nachweisen können, indem ich zeigte, daß sich durch längeres Kochen mit Wasser der Alkohol teilweise abspalten ließ. Wie verhielt sich nun das mit Methylalkohol erhaltene Reaktionsprodukt, wenn man es längere Zeit mit Wasser kochte? Ich wandte die bei der Äthoxylverbindung im vorigen Kapitel beschriebene Methode an. Es zeigte sich nun auch hier, daß Zersetzung stattgefunden hatte, denn nach dem Abdampfen des Wassers erhielt ich neben einem festen Produkt eine große Menge Öl. Der feste Körper wurde nun auf Ton gebracht und dadurch von der Hauptmenge des Öls befreit; dann wurde er wiederholt aus

Benzol mit Ligroinzusatz umkristallisiert. Ich erhielt so ein stark elektrisches, schneeweißes Pulver vom Schmelzpunkte 117—120°.

Analyse:

0,0766 g Substanz gaben 0,1695 g CO_2 und 0,0686 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für:	
	$C_{10}H_{17}O_2N + CH_3OH$	$C_{10}H_{17}O_2N + H_2O$
C = 60,35 %	C = 61,35 %	C = 59,65 %
H = 10,02 %	H = 9,83 %	H = 9,52 %

Wahrscheinlich hatte nur sehr minimale Zersetzung stattgefunden, denn das von mir analysierte Produkt war jedenfalls noch wenig verändertes Gemisch der Methoxylverbindung mit der kohlenstoffärmeren Verbindung, vermutlich dem Dioxyoxim. Wir sehen also schon, daß die Methoxylverbindung den Alkohol in viel festerer Bindung enthalten muß als die Äthoxylverbindung, denn bei der Äthoxylverbindung hatten wir beim Kochen mit Wasser weitgehende Alkoholabspaltung konstatieren können.

Wenn ich das mit Wasser gekochte und mit Benzol gereinigte Produkt nun nochmals aus Methylalkohol umkristallisierte, erhielt ich wieder kleine weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 120—121° mit folgenden Analysenwerten:

0,1069 g Substanz gaben 0,2357 g CO_2 und 0,0932 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für:	
	$C_{10}H_{17}O_2N + CH_3OH$	$C_{10}H_{17}O_2N + H_2O$
C = 60,83 %	C = 61,35 %	C = 59,65 %
H = 9,75 %	H = 9,83 %	H = 9,52 %

Wahrscheinlich war in diesem Fall die Substanz nicht rein gewesen, denn sonst hätte ich für den Kohlenstoff entweder denselben Wert oder einen noch niedrigeren Wert als für das aus Benzol umkristallisierte Produkt erhalten müssen, denn ich konnte bei der Äthoxylverbindung feststellen, daß

gerade beim Behandeln mit Methylalkohol das kohlenstoffärmere Dioxyoxim entstand.

b) Durch Destillation im Vakuum.

Um festzustellen, wie fest der Alkohol in der Methoxylverbindung gebunden sei, unterwarf ich das durch Behandeln des Nitrosochlorids mit Methylalkohol entstehende Produkt der Destillation im Vakuum. Ich verfuhr wieder genau so wie bei der Destillation des mit Äthylalkohol erhaltenen Produktes. Ein großer Unterschied gegenüber der Äthoxylverbindung zeigte sich aber schon gleich beim Destillieren selbst. Die starke Dampfentwicklung, die bei der Destillation der Äthoxylverbindung aufgetreten war, beobachtete ich hier nicht. Vielmehr destillierte unter nur ganz geringer Dampfentwicklung ziemlich glatt ein Öl in die Rundung des Eikolbens über. Das mit Äther herausgelöste Destillat wurde auf Zusatz von Benzol nach einigen Stunden fest. Dann wurde es aus Benzol verschiedene Male umkristallisiert, um es reinweiß zu erhalten. Der Schmelzpunkt der leichten pulvrigen Substanz lag bei 120—121°.

Analysen:

I. 0,1709 g Substanz gaben 0,3840 g CO_2 u. 0,1505 g H_2O.
II. 0,1657 „ „ „ 0,3732 „ „ „ 0,1501 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_{10}H_{17}O_2N + CH_3OH$
C =	61,28 %	61,42 %	C = 61,35 %
H =	9,86 %	10,13 %	H = 9,83 %

Die Analysen stimmten genau auf die Methoxylverbindung des Oxims. Es zeigte sich also, daß diese Methoxylverbindung den Alkohol in so fester Bindung enthält, daß sie im Vakuum ohne Zersetzung destillierbar ist.

Beim Umkristallisieren des Destillationsproduktes unter

Verwendung von Methylalkohol trat wieder die C-ärmere Verbindung auf. Ich erhielt dabei Kristalle vom Schmelzpunkt 117—119°.

Analysen:

I. 0,1618 g Substanz gaben 0,3585 g CO_2 u. 0,1524 g H_2O.
II. 0,1374 „ „ „ 0,3059 „ „ „ 0,1299 „ „

Gefunden:		Berechnet für:	
I.	II.	$C_{10}H_{17}O_2N+CH_3OH$	$C_{10}H_{17}O_2N+H_2O$
C = 60,43 %	60,71 %	C = 61,35 %	C = 59,65 %
H = 10,54 %	10,57 %	H = 9,83 %	H = 9,52 %

Setzte ich nicht Methylalkohol, sondern jetzt Äthylalkohol zu dem aus Benzol umkristallisierten Destillationsprodukt, erhielt ich das unveränderte Destillationsprodukt wieder. Den Schmelzpunkt fand ich diesmal bei 124—126°.

Analysen:

I. 0,1513 g Substanz gaben 0,3396 g CO_2 u. 0,1369 g H_2O.
II. 0,1664 „ „ „ 0,3747 „ „ „ 0,1529 „ „

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{10}H_{17}O_2N + CH_3OH$
C = 61,22 %	61,41 %	C = 61,35 %
H = 10,12 %	10,28 %	H = 9,83 %

Diese letzte Analyse zeigt, daß bei Zusatz von Äthylalkohol zu der Methoxylverbindung keine Veränderung erfolgt, während doch bei Zusatz von Methylalkohol jedes Mal die kohlenstoffärmere Verbindung, das Dioxyoxim, erzeugt wurde.

Eine tabellarische Übersicht über die von mir ausgeführten Analysen der mit Äthyl- und Methylalkohol hergestellten Körper befindet sich am Schluß meiner Arbeit.

III. Versuche, ob bei der Einwirkung von Alkohol auf β-Terpineolnitrosochlorid die abgespaltene und in Lösung gehende Salzsäure irgendwelchen Einfluß auf die Reaktion hat.

1) Nach dem Überschichten des Nitrosochlorids mit Äthylalkohol wurde sofort die zur Neutralisation der zu erwartenden Menge Salzsäure erforderliche Menge Kaliumbicarbonat hinzugefügt, um die bei der Umsetzung auftretende Salzsäure sofort zu binden. Auf 5 g Nitrosochlorid wurden verwandt ca. 1,5—1,7 g Kaliumbicarbonat in 3 ccm Wasser gelöst. Nach drei Tagen wurde die Flüssigkeit schon rot, aufsteigende Gasblasen (CO_2) wurden nicht beobachtet. Nach sechs Tagen wurde vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert und der Alkohol verdunsten gelassen. Das Reaktionsprodukt war vollkommen ölig und ganz rot gefärbt. Nach vier Tagen begann es etwas fest zu werden. Zur völligen Entfernung des Chlorkaliums, das vielleicht an der Kristallisation hindern konnte, wurde dann einige Male mit Wasser digeriert. Der Rückstand wurde dann nach dem Trocknen aus Benzol unter Zusatz von Ligroin fraktioniert umkristallisiert, indem jedes Mal, wenn sich nach dem Ligroinzusatz ein dunkler Bodensatz gebildet hatte, von diesem abgegossen wurde. Es gelang schließlich, auf diese Weise einen rein weißen Körper herauszuarbeiten vom Schmelzpunkt 88—91°. Der Zusatz von Carbonat beeinflußt die Reaktion also unvorteilhaft.

2) Statt Kaliumbicarbonat zum Neutralisieren wurde jetzt Natriumacetat hinzugesetzt, und zwar auch, unmittelbar bevor die Reaktion eingeleitet war.

Zu 2 g Nitrosochlorid und 20 ccm Alkohol wurde 1 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser gelöst hinzugefügt. Kurz nach dem Zusammengeben zeigten sich am Gefäßboden kleine würfelförmige Kriställchen. Die Lösung war noch am sechsten

Tage farblos. Nach acht Tagen wurde die immer noch farblose Lösung von den Kriställchen abfiltriert und der Alkohol verdunsten gelassen. Es hinterblieb eine glasige, Neigung zum Festwerden zeigende Masse. Durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol und Ligroin kam ein fester, allerdings amorpher, rein weißer Körper heraus. Schmelzpunkt 87—95°.

3) Zu dem mit Alkohol überschichteten Nitrosochlorid (1 g) wurden 3 Tropfen konzentrierte rauchende Salzsäure hinzugefügt. Nach vier Tagen wurde die Flüssigkeit rötlich, nach vierzehn Tagen war alles in Lösung gegangen. Nach der Neutralisation mit Kaliumbicarbonat und der Entfernung des Alkohols kamen sehr schöne, teils etwas bräunlich gefärbte, Kristalle heraus. Schmelzpunkt 89—95°.

Goodwin[1]) hatte schon beobachtet, daß die Anwesenheit von Alkali das Entstehen des flüssigen Oxims begünstigt. Durch diese drei Versuche konnte ich seine Angaben bestätigen:

Bei Versuch 1 und 2, bei denen die abgespaltene Säure sofort gebunden wurde, resultierte ein vollkommen öliges Reaktionsprodukt.

Bei Versuch 3 war während der Reaktion überschüssige Säure vorhanden, ich erhielt als Endprodukt einen vollkommen festen, in Nadeln kristallisierten Körper. Gegenwart von HCl wirkt also nicht schädigend auf den Reaktionsverlauf.

IV. Einwirkung von Natriumacetat auf β-Terpineolnitrosochlorid in essigsaurer Lösung.

Nach der zur Salzsäureabspaltung aus α-Terpineolnitrosochlorid und β-Terpineolnitrosochlorid mittels Natriumacetat angegebenen Methode[2]) ließ ich ebenfalls Natriumacetat auf β-Terpineolnitrosochlorid einwirken.

1) Goodwin, Diss. 1907.
2) Wolff, Diss. 1915.

2 g Nitrosochlorid wurden mit 2 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 ccm Eisessig kurze Zeit erwärmt, bis die Kochsalzabscheidung beendet war. Das Kochsalz wurde mit ganz wenig Wasser in Lösung gebracht und dann die Flüssigkeit mit Natronlauge neutralisiert, dabei fiel ein dicker weißer Niederschlag aus, den ich abfiltrierte und auf Ton trocknete. Es war aber absolut nicht möglich, diese Substanz durch Umkristallisieren zu reinigen. Jedes Mal erhielt ich nach dem Lösen in Methylalkohol und Verdunsten desselben nur eine ölige Masse. Es wurde versucht, die Substanz zu reinigen durch Lösen in Natronlauge und Wiederfällen durch Einleiten von Kohlensäure. Das dabei ausgeschiedene Produkt wurde zwar schneeweiß, eine weitere Reinigung durch Umkristallisieren war aber trotz vieler Versuche nicht möglich. Es blieb stets ein helles Öl zurück oder eine glashelle amorphe Masse. Daher mußte eine nähere Untersuchung dieses Körpers unterbleiben; wahrscheinlich ist aber, daß hier auch das flüssige Oxim entstanden war, das Schmitz schon mit Natriummethylat bekommen hatte[1]).

V. Einwirkung von Pyridin auf β-Terpineolnitrosochlorid.

Im theoretischen Teile meiner Arbeit habe ich näher ausgeführt, daß in vielen Fällen das Chlor mehr geneigt ist, sich auszutauschen denn als HCl sich abzuspalten. (Meine Untersuchungen über die Einwirkung von Alkohol auf β-Terpineolnitrosochlorid haben auch einen derartigen Fall gezeigt.)

Um die Substitution zu vermeiden, hat Wallach[2]) schon früher die Anwendung tertiärer Base (Dimethylanilin) als salzsäureabspaltendes Mittel empfohlen.

1) Schmitz, Diss. 1905.

2) A. **360**, 41.

Im folgenden machte ich nun einen Versuch, statt Dimethylanilin (um die Temperatur bei der Reaktion möglichst niedrig zu halten) Pyridin zur Salzsäureabspaltung zu benutzen, um zu prüfen, ob man damit zu dem ungesättigten Oxim gelangte.

6 g Nitrosochlorid wurden mit 3 ccm Pyridin und 6 ccm Aceton auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erwärmt. Nach kurzer Zeit ging das Nitrosochlorid in Lösung und Schaumbildung zeigte den Eintritt der Reaktion an. Ohne weitere Erwärmung ging dann die Reaktion unter lebhaftem Aufsieden vonstatten, wobei sich die klare Lösung momentan trübte unter Ausscheidung eines festen Körpers (salzsaures Pyridin).

Es wurde versucht, das entstandene Oxim vom Pyridin und salzsauren Pyridin zu trennen. Man hätte erwarten sollen, daß Wasser dazu brauchbar sei. Aber bei Zusatz von Wasser löste sich die gesamte Masse klar auf. Daher wurde nun folgendermaßen verfahren:

Das salzsaure Pyridin wurde — unter der Annahme, daß alles Chlor als salzsaures Pyridin vorhanden sei — mit der berechneten Menge Natronlauge zerlegt. Um ganz reine und möglichst genau die erforderliche Menge Natronlauge zu erhalten, wurde sie auf dem Umwege über das Äthylat hergestellt. Eine Spur mehr als die berechnete Menge Natrium wurde in Äthylalkohol gelöst, dann in einer Schale der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft, bis sich eine Haut auf der Flüssigkeit bildete. Nach dem Erkalten wurde dann zum Zerlegen des Äthylats mehrere Male mit Wasser übergossen und schnell zur Trockne eingedampft. Die so bereitete Natronlauge wurde in ziemlich konzentrierter Lösung zu dem Reaktionsprodukt zwischen Pyridin und Nitrosochlorid gegeben, wobei nach einigem Schütteln eine dicke, ölige Ausscheidung erfolgte (Pyridin?). Diese Lösung wurde dann aus-

geäthert, der Ätherauszug mit Pottasche getrocknet, dann in einem Eikölbchen der Äther bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Nun mußte noch das mit in den Äther gegangene Pyridin entfernt werden, was durch längeres Verweilen der Flüssigkeit im absoluten Vakuum (½ bis 1 Stunde) bewerkstelligt wurde, da bekanntlich Pyridin bei 14 mm Druck schon bei Zimmertemperatur flüchtig ist. Dies Verfahren war allerdings sehr mühsam, da wegen der Anwesenheit noch geringer Spuren von Äther und des leicht flüchtigen Pyridins die ganze Masse fortwährend aufschäumte. Zur völligen Entfernung des Pyridins wurde schließlich noch kurze Zeit im Wasserbade erwärmt. Zuletzt wurde das Produkt überdestilliert, dabei zeigte es einen sehr unscharfen Siedepunkt. Eine Fraktion von 140—180° wurde bei 11 mm Druck aufgefangen, sie bestand aus einem rötlich gefärbten Öl, das zwecks Reinigung nochmals destilliert wurde. Die Farbe des Öls wurde dadurch zwar bedeutend heller, lichtgelb, aber der Siedepunkt besserte sich nicht. Es mußte also während der Destillation teilweise Zersetzung stattgefunden haben.

Analysen des bei 140—180° übergegangenen Destillationsproduktes zeigten fast den Wert für das Oxim $C_{10}H_{17}O_2N$.

I. 0,3161 g Substanz gaben 0,7532 g CO_2 u. 0,2679 g H_2O.
II. 0,2823 „ „ „ 0,6753 „ „ „ 0,2404 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_{10}H_{17}O_2N$
C =	64,99 %	65,24 %	C = 65,52 %
H =	9,48 %	9,53 %	H = 9,35 %

Es lag in der analysierten Fraktion also wesentlich das erwartete normale Oxim vor.

Eigenschaften des mit Pyridin erhaltenen Oxims.

1) Gegen Permanganat verhielt sich das Oxim vollkommen ungesättigt.

2) Eine Probe des Oxims löste sich nicht in Wasser, aber etwas in Salzsäure, dann fiel es auf Ammoniakzusatz wieder aus (typische Oximreaktion!). Augenscheinlich ist es auch löslich in salzsaurem Pyridin, worauf die oben angeführte Erscheinung beruht.

3) Bei der Behandlung mit Säuren verhält es sich anders als das mit Alkohol hergestellte Produkt (aber darüber wird später ausführlich berichtet werden).

VI. Versuche, eine Benzoylverbindung darzustellen.

1. Von dem mit Alkohol aus β-Terpineolnitrosochlorid erhaltenen gesättigten Produkt.

a) In natriumhydroxydhaltiger Lösung.

Zu diesem Zwecke wiederholte ich zunächst einen Versuch von Wolff[1]) über die Darstellung der Benzoylverbindung des Oxyoxims aus dem β-Terpineolnitrosochlorid.

1 g kristallisiertes (mit Alkohol hergestelltes) Oxim wurde in Natronlauge unter möglichst wenig Erwärmen gelöst und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid tropfenweise versetzt. Als Reaktionsprodukt erhielt ich ein Öl, das beim Reiben mit einem Glasstabe zu einem Kristallbrei erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bekam ich Nadeln vom Schmelzpunkte 120° (Wolff fand 122—123°). Der Körper war in überschüssiger Lauge leicht löslich und fiel auf Zusatz von Säure wieder aus. Da ich wegen der unverhältnismäßig großen Ausbeute vermutete, daß bei der Reaktion gar keine Benzoylverbindung, sondern vielleicht

1) Wolff, Diss. 1915.

Benzoesäure entstanden sei, bestimmte ich einen Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure, und tatsächlich konnte ich eine Erniedrigung des Schmelzpunktes nicht konstatieren. Somit hätte ich also nur Benzoesäure erhalten.

b) In Pyridinlösung.

Nach der Vorschrift von Einhorn[1]) versuchte ich nun die Natronlauge durch Pyridin zu ersetzen.

1 g des kristallisierten Äthoxyloxims wurde in 3 ccm Pyridin gelöst, dann wieder tropfenweise die berechnete Menge Benzoylchlorid hinzugesetzt, wobei sich ein fester Körper ausschied. Nach dem Erkalten ging dann auf Zusatz von Wasser das feste Produkt in Lösung, und ein Öl fiel aus, das beim Reiben erstarrte und wieder als Benzoesäure durch den Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte. Trotz mannigfaltigem Variieren der Versuchsbedingungen erhielt ich kein günstigeres Resultat: Ich führte einmal die Reaktion in einer Kältemischung aus, damit nicht vielleicht die entstehende Benzoylverbindung durch die Reaktionswärme zersetzt würde; dann ließ ich bei anderen Versuchen erst einige Tage lang stehen, bevor ich Wasser hinzubrachte, bekam jedoch stets nur Benzoesäure.

Um ganz sicher zu sein, daß nicht doch die Benzoesäure durch Zersetzung der Benzoylverbindung entstanden war, machte ich einen Versuch, ob Benzoylchlorid mit Pyridin allein dasselbe Resultat geben würde. Es schied sich nach dem Vermischen beider Substanzen auch sofort ein fester Körper aus, der bei Zusatz von Wasser ölig und nach dem Reiben mit einem Glasstabe wieder fest wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol erwies er sich wieder als Benzoesäure, durch Mischschmelzpunkt identifiziert. Über die Entstehung von Benzoesäure bezw. Benzoesäureanhydrid

1) A. **301.**

bei dieser Reaktion hat Minnuni[1]) ausführlich berichtet, leider konnte ich seine Angaben nicht weiter verfolgen, da es mich zu weit von meinem eigentlichen Thema geführt hätte.

2. Von dem mit Pyridin aus β-Terpineolnitrosochlorid erhaltenen ungesättigten Oxim in Pyridinlösung.

1 g Nitrosochlorid wurde mit 3 ccm Pyridin durch wenig Erwärmen zur Reaktion gebracht, dann nach dem Erkalten die berechnete Menge Benzoylchlorid hinzugefügt. Es schied sich ein fester Körper aus, der allerdings an der Luft auf Ton gebracht sich bald verflüchtigte. Setzte man aber dem Reaktionsprodukt sofort Wasser hinzu, so fiel ein Öl aus. Vom Öl wurde abgegossen, das Öl mit Alkohol und wenig Wasser versetzt und am nächsten Tage hatten sich wenige prächtige, derbe Kristalle ausgeschieden. Der Schmelzpunkt lag bei 107—109°, nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol lag er bei 117°. Ein Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure zeigte starke Depression, 83°. Leider konnte ich wegen der geringen Ausbeute nicht feststellen, ob ich tatsächlich die Benzoylverbindung in Händen hatte.

Schmitz[2]) hatte bei seinem mit Natriummethylat hergestellten Oxim auch die Bildung einer Benzoylverbindung feststellen können, aber er erhielt sie nicht kristallinisch. Um zu kontrollieren, ob nicht etwa für die Bildung der Benzoylverbindung ungünstige Bedingungen gewählt wären, wurde folgender Versuch gemacht:

3. Von dem Carvoxim in Pyridinlösung.

Es wurde versucht, die schon auf anderem Wege[3]) er-

1) B. **26**, 4.
2) Schmitz, Diss. 1905, S. 39.
3) A. **252**, 149.

haltene Benzoylverbindung vom akt. Carvoxim nun in Pyridinlösung herzustellen.

Eine Spur Carvoxim wurde in ca. 2 ccm Pyridin sehr leicht gelöst, dann wurde tropfenweise Benzoylchlorid hinzugesetzt. Sofort setzte ich dann Wasser hinzu, worauf ein Öl ausfiel, das am nächsten Tage fest war. Umkristallisiert aus Methylalkohol zeigte es den Schmelzpunkt 96°. Die Benzoylverbindung des akt. Carvoxims schmilzt auch bei 96°. Ein Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure gab starke Depression. Also war es mir gelungen, hier die Benzoylverbindung herzustellen.

4. Vom Thujonoxim und Acetoxim in Pyridinlösung.

Die Darstellung der Benzoylverbindung in Pyridinlösung übertrug ich nun auch auf zwei andere Oxime, das Thujonoxim und Acetoxim. Aber leider gelang es mir hier nicht, die Benzoylverbindung zu fassen, in beiden Fällen resultierte als Endprodukt Benzoesäureanhydrid, leicht am Schmelzpunkt 42° erkenntlich.

Die Benzoylverbindung des Thujonoxims schmilzt bei 52—53°[1]). Bei der Benzoylierung in Pyridinlösung verhalten s ich die Oxime demnach recht verschieden.

VII. Hydrolyse der durch Salzsäureabspaltung aus β-Terpineolnitrosochlorid entstandenen Körper.

In den Arbeiten von Schmitz und Goodwin fand ich widersprechende Angaben über das Hydrolysierungsprodukt aus den oximhaltigen Produkten, die nach den von ihnen angewandten verschiedenen Verfahren bereitet waren.

Schmitz[2]) glaubt einen Einfluß des Hydrolysierungs-

1) A. **336**, 271.

2) Schmitz, Diss. 1905.

mittels beobachtet zu haben, denn je nachdem er Schwefelsäure oder Oxalsäure zur Hydrolyse seines mittels Natriummethylat erhaltenen flüssigen Oxims verwandte, fand er zwei verschiedene Körper, die allerdings gleiche Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ aufwiesen. Wandte er Oxalsäure zur Spaltung an, erhielt er einen nach seiner Ansicht als Aldehyd anzusprechenden Körper, bei der Anwendung von Mineralsäuren bekam er ein Produkt mit Ketoncharakter. Er begründete seine Meinung mit der Verschiedenheit der Derivate dieser Hydrolysierungsprodukte. Der Aldehyd bildete mit Semikarbazid versetzt sofort ein Semikarbazon vom Schmelzpunkt 207°, das Keton ging nur sehr langsam an Semikarbazid und lieferte ein Semikarbazon, das bei 218° schmolz.

Goodwin[1]) hatte bei seinen Versuchen stets das von ihm dargestellte, mit Alkohol erhaltene, kristallisierte Produkt verwandt. Da er aus diesem kristallisierten Produkt, gleichgiltig, ob er Mineral- oder Oxalsäure anwandte, stets das Ketonsemikarbazon von Schmitz erhielt, das bei 218° schmilzt, meinte er, daß das von Schmitz mit Natriummethylat erhaltene flüssige Oxim nicht einheitlich sei, und daß der aus dem flüssigen Oxim mit Oxalsäure entstandene Aldehyd aus einer Beimengung stammen müßte.

1. Hydrolyse des mit Alkohol dargestellten, kristallisierten, gesättigten Oxims.

Verwandte ich das zuerst von Goodwin dargestellte, kristallisierte, vermeintliche Oxim zur Hydrolyse, dann konnte ich die Angaben von Goodwin bestätigen. Gleichgültig, ob ich Schwefelsäure oder Oxalsäure anwandte, jedes Mal erhielt ich bei der Destillation einen Körper, der nicht sehr schnell an Semikarbazid ging. Nach drei Tagen wurden die nur in geringer Menge ausgefallenen Kristallnadeln abfiltriert, und

1) Goodwin, Diss. 1907.

nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol zeigten sie den scharfen Schmelzpunkt 218°.

Analyse:

0,1701 g Substanz gaben 0,3963 g CO_2 und 0,1302 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{11}H_{17}ON_3$
C = 63,54 %	C = 63,67 %
H = 8,56 %	H = 8,26 %

Ausbeute: Ging ich von 6 g Nitrosochlorid aus, erhielt ich nur ca. 0,1 g Semikarbazon.

2. Hydrolyse des mit Pyridin erhaltenen, flüssigen Oxims.

Das flüssige, von mir mit Pyridin erhaltene, Oxim zeigte ein anderes Verhalten bei der Hydrolyse. Hier konnte ich konstatieren, daß tatsächlich, wie bei der Hydrolyse des von Schmitz mit Natriummethylat erhaltenen Körpers, das Hydrolysierungsprodukt von der Natur des Hydrolysierungsmittels abhängig war.

a) Mit Schwefelsäure.

Ich hatte zunächst zum Zerlegen des mit Pyridin erhaltenen Oxims Schwefelsäure angewandt. Sofort nach der Reaktion zwischen 6 g Nitrosochlorid und 3 ccm Pyridin gab ich 10 ccm verdünnte Schwefelsäure zu dem Reaktionsprodukt, erwärmte kurze Zeit und leitete dann einen Wasserdampfstrom hindurch. Das wenig Öl enthaltende, wäßrige Destillat wurde mit Semikarbazidacetat versetzt, ein ganz geringer Teil gab darauf sofort Semikarbazon, die Hauptmenge ging aber sehr langsam an Semikarbazid. Nach zwei Tagen war erst die Hauptmenge ausgefallen. Schmelzpunkt der feinen Kristallnadeln war 218°. Also hätte ich hier dasselbe Hydrolysierungsprodukt erhalten, wie mit Schwefelsäure oder Oxal-

säure aus dem kristallisierten Oxim, wobei ich auch ein Hydrolysierungsprodukt erhielt, dessen Semikarbazon bei 218° schmolz.

b) Mit Oxalsäure.

Wandte ich Oxalsäure zum Zerlegen an, erhielt ich ein wesentlich anderes Produkt.

Ich versetzte das mit Pyridin erhaltene Reaktionsprodukt sofort nach erfolgter Umsetzung mit einer heiß-gesättigten Oxalsäurelösung und schickte einen Wasserdampfstrom durch die Flüssigkeit. Das aufgefangene wäßrige Destillat wurde schnell mit Semikarbazidacetat versetzt und momentan fiel ein Semikarbazon aus, das nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol glänzende weiße Blättchen zeigte, die bei 202° schmolzen.

Ausbeute: von 6 g Nitrosochlorid ausgehend erhielt ich 0,2950 g unreines Semikarbazon.

Analyse:

0,1735 g Substanz gaben 0,1735 g H_2O und 0,4062 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{11}H_{17}ON_3$
C = 63,87 %	C = 63,67 %
H = 8,37 %	H = 8,26 %

Da die Ausbeute an Semikarbazon so gering gewesen war, vermutete ich, daß vielleicht der bei der Reaktion ausgefallene feste Körper (salzs. Pyridin) das Oxim zurückgehalten hätte. Deshalb variierte ich die Verarbeitung des mit Pyridin erhaltenen Produktes etwas:

Das eine Mal wurde nach beendeter Reaktion die überstehende Flüssigkeit abgegossen und das ausgeschiedene feste Produkt durch wenig Wasser in Lösung gebracht. Diese wäßrige Lösung wurde dann ausgeäthert, der Ätherauszug zu der vorher abgegossenen Flüssigkeit gegeben, die sich dabei trübte. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel blieb

wieder nur eine kleine Menge Öl zurück, das nach dem Zerlegen mit Oxalsäure wieder sofort ein Semikarbazon vom Schmelzpunkte 205° gab.

Die ausgeätherte Lösung wurde dann auch noch mit Oxalsäure versetzt und überdestilliert, ich erhielt daraus auch noch eine minimale Menge Öl, das auch das Semikarbazon gab, das bei 203—205° schmolz.

Die Gesamtausbeute war aber nicht besser geworden, als wenn ich das Reaktionsprodukt zwischen Nitrosochlorid und Pyridin sofort mit Oxalsäure zerlegte.

Ein anderes Mal versuchte ich, das zwischen Nitrosochlorid und Pyridin erhaltene Reaktionsprodukt sofort im Vakuum zu destillieren. Bis 150° ging ein braunes Öl über, im Kolben blieb dann ein schwarzbrauner Rückstand. Das destillierte Öl wurde sofort kurze Zeit mit einer heißgesättigten Oxalsäurelösung erwärmt, dann trieb Wasserdampf ein Öl über, das wieder schnell ein Semikarbazon vom Schmelzpunkt 203° gab. Die Ausbeute hatte sich nach dieser Vakuumdestillation anscheinend etwas, aber nicht wesentlich gebessert.

Wenn es mir so auch nicht gelungen war, eine Verbesserung der Ausbeuten zu erzielen und dadurch eine größere Menge des Hydrolysierungsproduktes zu näheren Untersuchungen herzustellen, so haben doch meine Versuche einige Klarheit in die widersprechenden Angaben von Goodwin und Schmitz über das Hydrolysierungsprodukt gebracht. Jedenfalls ist die Annahme von Goodwin, daß der aus dem flüssigen Oxim entstehende Körper mit Aldehydcharakter aus einer Verunreinigung des Oxims stammte, unzutreffend; denn ich hatte ja durch eine Analyse nachweisen können, daß das flüssige Oxim der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}O_2N$ entsprach, also scheinbar einheitlich war. Durch die Einwirkung von Alkohol einerseits und von Pyridin andererseits auf Nitroso-

chlorid entstehen eben zwei ganz verschiedene Körper, die sich natürlich auch bei der Hydrolyse verschieden verhalten können. Eine Deutung über das Entstehen eines Ketons in einem Falle, eines Aldehyds im anderen habe ich im theoretischen Teil meiner Arbeit versucht.

VIII. Bestätigung der Angaben von Schmitz über das Hydrolysierungsprodukt aus dem flüssigen Oxim.

Es schien mir wesentlich, über die Natur des zuerst von Schmitz beobachteten Aldehyds noch einige Aufklärungen zu schaffen, da sein Entstehen durch Zerlegung des flüssigen Oxims aus dem β-Terpineolnitrosochlorid mit Oxalsäure von Goodwin und Wolff angezweifelt war. Aber leider reichte die mir zur Verfügung stehende Zeit nicht aus, um größere Untersuchungen vorzunehmen, ich mußte mich daher auf die Bestätigung der von Schmitz gemachten Angaben über das Hydrolysierungsprodukt aus dem flüssigen Oxim beschränken.

Oxydation des Aldehyds zur Säure.

Ich wiederholte den Versuch von Schmitz[1]), den Aldehyd durch feuchtes Silberoxyd zu einer Säure zu oxydieren.

Für 1 g Aldehyd löste ich 3,4 g Silbernitrat in Wasser, fällte dann mit der berechneten Menge Natronlauge das Silberoxyd aus, das nach zweimaligem Dekantieren auf dem Filter noch mit heißem Wasser nachgewaschen wurde. Das Silberoxyd wurde dann in einem Kolben mit 50 ccm Wasser übergossen, der Aldehyd dazugegeben, und zwei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach kurzer Zeit bedeckten sich die Kolbenwände mit einem glänzenden Silberspiegel. Unverbrauchte Substanz wurde dann mit Wasserdampf abgeblasen, der Kolbeninhalt filtriert und der Rückstand auf dem

1) Schmitz, Diss. 1905.

Filter mehrmals mit heißem Ammoniak ausgezogen. Zu der ammoniakalischen Lösung wurde bis zur Neutralisation Salpetersäure hinzugefügt, worauf ein Silbersalz ausfiel, das sich aber an der Luft bald schwärzte. Die ganze Lösung wurde dann ausgeäthert, und nach dem Verjagen des Äthers blieb eine ganz minimale Menge eines Öls zurück. Mit Methylalkohol wurde es versetzt, nach dem Verdunsten des Alkohols zeigten sich dann lange Kristallnadeln, aber wegen der geringen Menge war eine Untersuchung nicht möglich.

Überführung des Aldehyds in das Keton.

Schmitz[1]) hatte beobachtet, daß der Aldehyd mit Schwefelsäure in das Keton übergeführt werden kann, allerdings nur sehr schwierig.

Wenn ich 1 g Aldehydsemikarbazon (charakteristisch durch seine Kristallform, die weiße glänzende Blättchen zeigte) mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) zerlegte, und dann mit Wasserdampf überdestillierte, fand sich im Destillat eine geringe Menge Öl, das erst nach zwei Tagen mit Semikarbazidlösung reagierte. Das ausgefallene Semikarbazon wurde nach dem Abfiltrieren durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt, und ich erhielt so die für das Ketonsemikarbazon charakteristischen Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 218°. Allerdings war meine Ausbeute nur sehr gering, was aber den Angaben von Schmitz entsprach.

IX. Auftreten von Tetrahydroparaacetyltoluol bei der Hydrolyse des mit Pyridin entstandenen destillierten flüssigen Oxims.

Eine überraschende Tatsache ergab sich, als ich einmal das durch Destillation im Vakuum gereinigte, vom Pyridin

1) Schmitz, Diss. 1905.

befreite und als $C_{10}H_{17}O_2N$ angesprochene Produkt der Hydrolyse mit Oxalsäure unterwarf.

1 g flüssiges Oxim wurde mit 2 g Oxalsäure und 12 ccm Wasser kurze Zeit erwärmt, Wasserdampf führte daraus ein Öl über. Beim Versetzen des wäßrigen Destillats mit Semikarbazidacetat und einer Spur Methylalkohol fiel sofort ein Semikarbazon aus. Nach einer halben Stunde wurde es abfiltriert und nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol kamen weiße schimmernde Blättchen heraus, die den Schmelzpunkt 156—157° zeigten.

Da sehr wenig Semikarbazon ausgefallen war, lag die Vermutung nahe, daß es wasserlöslich sein könnte. Deshalb wurde das Filtrat nochmals mit Oxalsäure zerlegt und das Destillat dann ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers erhielt ich noch eine ziemliche Menge Öl, das mit Semikarbazid versetzt noch eine reichliche Menge Semikarbazon lieferte. Schmelzpunkt 158—159°.

Analysen:

I. 10,215 mg Subst. gaben 23,045 mg CO_2 u. 8,065 mg H_2O.
II. 5,895 „ „ „ 1,186 ccm N bei 17,5° u. 711 mm.

	Gefunden:		Berechnet für:	
	I.	II.	$C_{10}H_{17}N_3O$	$C_{11}H_{17}N_3O$
C =	61,53 %	—	61,55 %	63,67 %
H =	8,84 %	—	8,79 %	8,26 %
N =	—	21,79 %	21,54 %	20,28 %

Es war also ein kohlenstoffärmerer Körper entstanden, wahrscheinlich das Tetrahydroparaacetyltoluol $C_9H_{14}O$, dessen Semikarbazon bei 160° schmilzt.

Daraus folgt, daß die Abspaltung eines kohlenstoffhaltigen Radikals stattgefunden haben mußte.

X. Auftreten von Tetrahydroparaacetyltoluol bei der direkten Einwirkung von Schwefelsäure auf nicht kristallisiertes Nitrosochlorid.

Ich untersuchte zuerst, wie sich kristallisiertes Nitrosochlorid bei der direkten Einwirkung von Schwefelsäure verhielte.

2 g kristallisiertes Nitrosochlorid wurden mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) 10 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht; war die Reaktion einmal eingeleitet, ging sie auch ohne weitere Erwärmung zu Ende, bis schließlich ein dunkelbraunes Öl auf der Oberfläche schwamm. Darauf wurde sofort Wasserdampf hindurchgeblasen, und im Destillat fand sich ein helles Öl, allerdings in nicht großer Ausbeute. Mit Semikarbazid reagierte es sehr langsam, nach zwei Tagen wurde das Semikarbazon abfiltriert und aus Methylalkohol umkristallisiert. Es zeigten sich dann feine Nädelchen, die sich leicht zusammenflockten. Schmelzpunkt 218°.

Nach dem Schmelzpunkt und der Kristallform zu urteilen, war dies anscheinend wieder das Semikarbazon desselben Körpers, den man durch Hydrolyse des Äthoxyl- oder Methoxyloxims, oder auch aus dem flüssigen Oxim mit Schwefelsäure erhalten hatte.

Da diese Methode aber bei weitem einfacher und zeitsparender war als die beiden anderen, benutzte ich sie, um eine größere Menge dieses Ketons herzustellen.

Zu dieser einfachen Umsetzung wollte ich nun auch den bei der Darstellung des β-Terpineolnitrosochlorids nicht festgewordenen Anteil verwerten, ein dickes, schweres, grünes Öl, das sich zu anderweitiger Verarbeitung nicht geeignet hatte.

Dies Öl wurde genau so wie das feste Nitrosochlorid mit Schwefelsäure am Rückflußkühler einige Zeit gekocht, bis sich ein dunkelbraunes Öl abgeschieden hatte. Bei der darauf-

folgenden Wasserdampfdestillation wurden aber diesmal verschiedene Fraktionen aufgefangen, da ich beobachtet hatte, daß der Geruch des Destillats sich nach und nach änderte. Die erste Fraktion lieferte mit Semikarbazidacetat versetzt, sofort ein Semikarbazon, das nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol in kleinen weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 160° herauskam.

Eine Analyse dieses Semikarbazons zeigte folgende Werte: 0,0199 g Substanz gaben 0,0189 g H_2O und 0,0449 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{10}H_{17}N_3O$
C = 61,54 %	C = 61,55 %
H = 10,60 %[1])	H = 8,79 %

Somit zeigte dies Semikarbazon eine Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt und der Zusammensetzung des Semikarbazons vom Tetrahydroparaacetyltoluol.

Das Oxim dieses Hydrolysierungsproduktes wurde nach der Vorschrift von Rahn[2]) über die Darstellung des Oxims aus dem Tetrahydroparaacetyltoluol durch Umsetzung mit Hydroxylaminchlorhydrat hergestellt. Leider konnte ich es trotz vieler Versuche nicht kristallisiert erhalten.

Die nächsten Fraktionen der Wasserdampfdestillation von der Umsetzung des nicht kristallisierten Nitrosochlorids mit Schwefelsäure lieferten auch sofort nach dem Zusatz des Semikarbazidacetats Semikarbazone, die bei 155—158° schmolzen und folgende Analysen gaben:

I. 0,2074 g Subst. gaben 0,1640 g H_2O u. 0,4613 g CO_2.
II. 0,1766 „ „ „ 0,1384 „ „ „ 0,3853 „ „
III. 0,1753 „ „ „ 0,1360 „ „ „ 0,3797 „ „

1) Der abweichende Wert für den Wasserstoff erklärt sich wohl aus der geringen Menge Substanz, die zur Analyse zur Verfügung stand.

2) Rahn, Diss. 1902.

Gefunden:	I.	II.	III.
C =	60,66 %	59,50 %	59,07 %
H =	8,84 %	8,77 %	8,68 %

Berechnet für:

$C_{10}H_{17}N_3O$	$C_{11}H_{19}N_3O_2$
C = 61,51 %	56,33 %
H = 8,79 %	8,92 %
Semikarb. d. Tetrahydroparaacetyltoluols.	Semikarb. d. Oxyketons $C_9H_{16}O_2$.

In den analysierten Substanzen lagen anscheinend Gemische vor, und zwar der Semikarbazone des Tetrahydroparaacetyltoluols $C_9H_{14}O$, das bei 160° schmilzt, und des Oxyketons $C_9H_{16}O_2$, das bei 195—196° schmilzt.

Das Auftreten des Tetrahydroparaacetyltoluols ist wohl auf die oxydierende Wirkung der salpetrigen Säure bei der Darstellung des Nitrosochlorids zurückzuführen. Denn durch Oxydation erhält man aus dem β-Terpineol ein Oxyketon $C_9H_{16}O_2$. (Stephan und Helle[1]) erhielten es durch Oxydation mit Permanganat und weiter mit Chromsäure.) Aus diesem Oxyketon erhält man dann mit verdünnter Schwefelsäure das Tetrahydroparaacetyltoluol. Aus dieser letzten Übergangsmöglichkeit erklärt sich dann auch das Auftreten von Oxyketon und Tetrahydroparaacetyltoluol nebeneinander.

Die letzte Fraktion der Wasserdampfdestillation gab ein Öl, das wieder sehr langsam an Semikarbazid ging und ein Semikarbazon vom Schmelzpunkt 218° gab. Hier war also wieder das bekannte Ketonsemikarbazon entstanden.

---

1) A. **234**, 87 ff. B. **35**, 2149.

XI. Reduktion des β-Terpineolnitrosochlorids mit Zink in Eisessiglösung.

Es wurde nach der Methode von Arny[1]) zur Reduktion des α-Terpineolnitrosochlorids mit Zink gearbeitet.

5 g Nitrosochlorid wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, dem 5 ccm Wasser hinzugefügt waren. In längeren Pausen wurden unter Kühlung und Umschütteln 12 g Zinkstaub eingetragen. Nach 24stündigem Stehen wurde der Gefäßinhalt $1^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde, ohne das unverbrauchte Zink zu entfernen, Wasserdampf hindurchgeleitet. Das Destillat wurde mit Soda neutralisiert, ausgeäthert und der Äther verdampft. Es hinterblieb ein Öl, das nach Terpineol roch und beim Impfen mit einem Terpineolkristall fest wurde.

Bei dieser Reduktion wurde also die Gruppe NOCl aus dem Nitrosochlorid abgespalten unter Rückbildung des β-Terpineols. Es entspricht dies den von Arny bei der Reduktion des α-Terpineolnitrosochlorides gemachten Erfahrungen[1]).

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde mit Ätzkalk stark alkalisch gemacht und auf Basen untersucht. Durch die alkalische Lösung, die sich in einer Kupferblase befand, wurde Wasserdampf hindurchgeleitet. Im Destillat konnte ich auf Zusatz von Säuren nichts mehr nachweisen. Es war also bei der Reduktion nur Abspaltung von NOCl unter Regeneration des β-Terpineols erfolgt.

---

1) Arny, Diss. 1896.

Zusammenfassung.

Bei der Untersuchung über die Einwirkung verschiedener salzsäureabspaltender Mittel auf β-Terpineolnitrosochlorid wurde folgendes gefunden:

1) Läßt man Äthylalkohol auf β-Terpineolnitrosochlorid einwirken, dann sollte nach Angaben von Goodwin ein ungesättigtes Oxim entstehen, das die Eigenschaft besitzt, mit Methylalkohol zu kristallisieren. Ich konnte nun diese Angaben als unzutreffend nachweisen. Wenn ich genau nach der Vorschrift Goodwins arbeitete, erhielt ich zwar auch ein kristallisiertes Produkt, das aber völlig gesättigte Natur zeigte. Nahm ich zum Umkristallisieren des Produktes nicht Methylalkohol, wie Goodwin, sondern Äthylalkohol, so erhielt ich einen viel niedriger schmelzenden Körper (bei 85—95°); der von Goodwin aus Methylalkohol umkristallisierte schmolz dagegen bei 113°. Ich konnte zeigen, daß die erstere Verbindung Äthoxyl enthielt, bei der Destillation im Vakuum zersetzte sie sich größtenteils, und im Destillat war Äthylalkohol nachweisbar. Nach den mit verschiedenem Material ausgeführten zahlreichen Analysen mußte ich annehmen, daß kein einheitlicher Körper vorlag, sondern ein Gemisch einer Äthoxylverbindung und eines kohlenstoffärmeren Körpers. Die Äthoxylverbindung konnte ich rein isolieren.
2) Ließ ich statt Äthylalkohol Methylalkohol auf β-Terpineolnitrosochlorid einwirken, bekam ich auch ein kristal-

lisiertes, völlig gesättigtes Produkt, dessen Schmelzpunkt aber von dem ersteren deutlich verschieden war, er lag bei 120—121°. Diese Verbindung war im Vakuum fast ohne Zersetzung destillierbar und ließ sich dadurch von den kohlenstoffärmeren Beimischungen trennen, die das rohe Reaktionsprodukt, nach den ausgeführten Analysen zu urteilen, enthalten mußte.

Über die Natur dieser Beimischungen, auch der des mit Äthylalkohol erhaltenen Produkts, konnte keine volle Klarheit geschaffen werden. Es ließen sich nur gut begründete Vermutungen aufstellen.

3) Bei der Einwirkung von Pyridin auf β-Terpineolnitrosochlorid in Acetonlösung entstand ein flüssiges, völlig ungesättigtes Oxim, das mit dem von Schmitz bei der Umsetzung des Nitrosochlorids mit Natriummethylat gefundenen Körper identisch sein dürfte.
4) Die Behandlung des β-Terpineolnitrosochlorids mit Natriumacetat in Eisessiglösung ergab ein nicht kristallisiertes Produkt, das zur Untersuchung nicht geeignet war.
5) Bei der Hydrolyse des kristallisierten, mit Alkohol hergestellten Oxims, erhielt ich, gleichgültig, ob ich Mineralsäuren oder Oxalsäure anwandte, stets das auch von Goodwin erhaltene Keton $C_{10}H_{14}O$. Bei der Zerlegung des flüssigen Oxims erhielt ich mit Schwefelsäure auch dies Keton, mit Oxalsäure dagegen einen Aldehyd von der gleichen Zusammensetzung, neben Keton.
6) Die von Schmitz gemachten Angaben über die Natur der Hydrolysierungsprodukte aus dem flüssigen Oxim konnte ich leider aus Mangel an Zeit nicht eingehend prüfen. Ich konnte seine Beobachtungen nur bestätigen.
7) Als ich das durch Vakuumdestillation völlig gereinigte, flüssige Oxim, das mittels Pyridin hergestellt war, einmal zu hydrolysieren versuchte, erhielt ich als Reaktionsprodukt

Tetrahydroparaacetyltoluol. Es mußte also Abspaltung eines kohlenstoffhaltigen Radikals stattgefunden haben.

8) Denselben Körper erhielt ich, als ich nicht kristallinisches, als Nebenprodukt entstandenes Nitrosochlorid direkt mit Schwefelsäure behandelte. Wahrscheinlich war hier eine Oxydation des β-Terpineols durch salpetrige Säure erfolgt.

9) Ein Versuch, β-Terpineolnitrosochlorid mit Zink in Eisessiglösung zu reduzieren, ergab Abspaltung der NOCl-Gruppe und Rückbildung des β-Terpineols.

Lebenslauf.

Ich, Margarete Walter, bin am 4. März 1892 als Tochter des prakt. Arztes Dr. med. Georg Walter zu Bremerhaven geboren. Nach neunjährigem Besuch einer privaten höheren Mädchenschule und der städtischen höheren Mädchenschule zu Bremerhaven wurde ich durch Privatstunden auf ein Gymnasium vorbereitet und trat Ostern 1908 in die Obersekunda des humanistischen Gymnasiums zu Bremerhaven ein, das ich Ostern 1911 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Im Sommersemester 1911 und Wintersemester 1911/12 studierte ich in Berlin, und zwar hauptsächlich Mathematik und Physik, Ostern 1912 bezog ich die Georg-August-Universität zu Göttingen, um mich dem Studium der Chemie zuzuwenden. Ich erhielt meine ganze chemische Ausbildung an dieser Universität und legte dort auch die Verbandsprüfungen ab.

Ich habe die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten besucht:

in Berlin: Diels, Fock, Lasson, Lehmann-Filhés, Nernst, Riehl, Rubens, Simmel.

in Göttingen: Borsche, Courant, Koch, Körte, Kötz, Peipers †, Pompeckj, Riecke †, von Sanden, Simon, Voigt, Wallach, Weyl, Wilke-Dörfurt, Windaus, Zsigmondy.

Tabellarische Übersicht über die Analysen der mittels

Theorie:

$C_{10}H_{17}O_2N$	$C_{10}H_{17}O_2N + H_2O$	$C_{10}H_{17}O_3N$
C = 65,52 %	59,65 %	62,8
H = 9,35 %	9,52 %	10,4
N = 7,65 %	6,97 %	6,1
I. Oxyoxim bezw. Oxydoxim.	II. Dioxyoxim.	III. Äthoxy

Gefunden:

I. Mit Äthylalkohol:

a) umkristallisiert aus C_2H_5OH:

	F. P. 85—87°			93—95°	95—97°	94—97°		97—100°	
C =	61,14	61,16	61,39	61,62	61,87	61,84	62,00	61,72	61,
H =	10,32	10,47	10,03	10,33	10,19	10,60	10,51	10,39	10,
N =	—	—	—	6,19	—	—	—	6,10	6,

b) umkristall. aus Benzol:

	F. P. 94—97°	
C =	62,89	63,13
H =	10,35	10,40

c) umkristall. aus H_2O:

	F. P. 107—108°	
C =	62,64	62,62
H =	10,24	10,10

d) umkristall. aus CH_3O

	101°	F. P. 103—10	
C =	61,92	60,37	60,5
H =	10,40	10,31	10,4

e) mit Wasser gekocht:

	F. P. 97—100°
C =	64,75
H =	10,20
N =	5,73

f) bis 100° erhitzt, dann mit C_2H_5OH versetzt:

	F. P. 85—95°	
C =	62,29	62,05
H =	10,75	10,64
N =	—	—

g) im Vakuum destilliert:

aus Benzol umkristall.	86—89°			dann wieder aus CH_3OH umkristall.	96—10
C =	63,97	64,09	63,93	C =	62,19
H =	10,28	9,99	10,13	H =	10,37
N =	6,15	6,07	—		

hol aus β-Terpineolnitrosochlorid dargestellten Oxime.

H_5OH	$C_{10}H_{17}O_2N + CH_3OH$	$2(C_{10}H_{17}O_2N + H_2O) - H_2O$
	61,35 %	62,45 %
	9,83 %	9,44 %
	6,54 %	7,29 %
dung.	IV. Methoxylverbindung.	V. 2 Dioxyoxim $- H_2O$.

. Mit Methylalkohol:

umkristallisiert aus CH_3OH:

	F. P. 113—115°		F. P. 120°
C =	59,93	60,05	59,03
H =	9,44	9,97	10,43

mit H_2O gekocht, dann aus nzol + Ligroin, F. P. 117—120°

C =	60,35
H =	10,02

dasselbe nochmals aus CH_3OH umkristall. F. P. 120—121°

C =	60,83
H =	9,75

umkristallisiert aus Benzol F. P. 119—120°

C =	59,73
H =	9,53

dasselbe nochmals aus CH_3OH umkristallisiert F. P. 120°

C =	59,56
H =	9,44

im Vakuum destilliert:

	s Benzol F. P. 120—121°		aus CH_3OH, 117—118°		aus C_2H_5OH, 124—126°	
C =	61,28	61,42	60,43	60,71	61,22	61,41
H =	9,86	10,13	10,54	10,57	10,12	10,28